ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1887.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1887

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR UNE CAUSE PEU CONNUE DE CORROSION DES TOLES DE CHAUDIÈRES. — ACTION DES SOLUTIONS SUCRÉES SUR LES MÉTAUX;

PAR MM. DANIEL KLEIN ET A. BERG.

Il y a quelque temps, notre ami M. Dubian, ingénieur en chef de l'Association des propriétaires d'appareils à vapeur du sud-est de la France, nous demanda si, à notre avis, la présence du sucre dans un générateur à vapeur ou un réchauffeur pouvait être une cause de corrosion des tôles de cet appareil.

Il arrive souvent, en effet, dans les sucreries et les raffineries, où les sirops sont évaporés dans le vide dans des chaudières chauffées par des serpentins où circule la vapeur, avec retour à la chaudière des eaux condensées, que les joints des serpentins de chauffe ne sont pas bien faits, ou cessent d'être hermétiques; en pareil cas, il se produit un effet d'entraînement mécanique analogue à celui qui a lieu dans l'injecteur Giffard, et du sucre pénètre dans les chaudières. Comme dans ces industries l'alimentation n'intervient que pour compenser les pertes de vapeur et que les trois quarts de la vapeur retournent à la chaudière après condensation, les générateurs se trouvent alors à peu près dans les conditions d'un appareil

en métal, dans lequel on chaufferait sous pression une dilution de sucre.

Le sucre peut-il corroder les tôles? Jusqu'à présent le fait n'avait pas été démontré. On avait remarqué, dans certains cas, une corrosion qui avait été attribuée à la présence, dans l'eau des chaudières, de mélasses qui renferment toujours une certaine proportion de produits acides (1^{gr} à 3^{gr} d'acide butyrique par litre); mais cela n'expliquait pas la nature et l'importance des corrosions constatées, et l'on n'avait aucune donnée sur l'action du sucre lui-même : les sirops de premier jet de sucrerie, les jus déféqués de betterave, les clairces et les sirops de premier et de deuxième jet de raffineries passaient pour à peu près inoffensifs.

Vu l'intérêt que présentait la question, nous avons entrepris, en collaboration avec notre préparateur M. A. Berg, une série de recherches pour la résoudre.

Outre l'action du sucre, nous avons étudié celle d'un certain nombre de substances similaires, appartenant à la classe des alcools polyatomiques ou à celle des corps qu'on a longtemps envisagés comme des *hydrates de carbone*. Nous avons étudié l'action du sucre interverti, du maltose (ou mieux du malt), de la gomme, de la dextrine, du glucose, de la glycérine et de la mannite, dissous dans l'eau en proportion connue, des prismes de tôle de chaudières (tôle n° 3).

Les solutions de ces diverses substances étaient chauffées en tubes scellés à 115°-120°, avec ces prismes préalablement pesés. Le fer était dosé après l'opération par les méthodes connues.

On avait donc le fer dissous par deux procédés : 1° dosage dans la liqueur; 2° diminution de poids des prismes de tôle. Comme terme de comparaison nous chauffions en tube scellé dans chaque expérience, ou prisme de tôle dans l'eau distillée.

Nous n'avons jamais obtenu avec l'eau distillée que du sesquioxyde de fer en suspension dans l'eau, et jamais dissolution du fer.

I. — ACTION DU SUCRE SUR LE FER.

Les liquides sucrés, chauffés, au contact du fer, à une température supérieure à 100°, deviennent d'un brun verdâtre et ne tardent pas à présenter une réaction acide assez prononcée. En même temps le fer se dissout en proportion notable, ainsi que le démontrent les résultats suivants :

Première expérience.

Durée de la chauffe..... 60^h
Volume de l'eau..... 30^{cc}

	Numéros des tubes.			
	1.	2.	3.	4.
	gr	gr	gr	gr
Quantité de sucre.....	0	0,1	0,2	0,3
Fe^2O^3 (quantité totale).	0,005	»	0,044	0,071
Fe (quantité totale)....	0,0035	»	0,031	0,050

Les prismes de tôle n'ont pas été pesés.

Observations.

Tube n° 1. — L'eau tient en suspension une poudre floconneuse, jaune rougeâtre : l'étude la plus simple prouve que cette poudre est du sesquioxyde de fer. Le fer a sa surface uniformément ternie, et non corrodée. Le liquide ne tient pas de fer en solution.

Tube n° 2. — Le liquide tient en suspension des paillettes brillantes, irisées, la surface du fer est corrodée; en outre, le liquide paraît contenir du sesquioxyde de fer en suspension.

Tube n° 3. — Le liquide est moins trouble, il ne tient en suspension que des paillettes irisées : la surface du fer

est restée assez brillante, mais les creux primitifs du prisme de fer sont plus apparents, comme si un acide avait agi sur le métal.

Tube n° 4. — La surface métallique est restée brillante : une paille du métal, invisible avant l'attaque, apparaît nettement, elle traverse le prisme dans toute son épaisseur.

Deuxième expérience.

Durée de la chauffe..... 50^h
Volume de l'eau..... 30^{cc}

	Numéros des tubes.				
	1.	2.	3.	4.	5.
	gr	gr	gr	gr	gr
Quantité de sucre.....	0	0,1	0,2	0,3	0,4
Poids des tiges avant.	13,195	13,201	13,755	13,530	12,866
» » » après.	13,189	13,184	13,722	13,488	12,824
Fer dans la matière en suspension.....	0,006	0,006	0,005	0,002	0,001
Fe^2O^3 dosé dans la solution	»	0,031	0,051	0,066	0,065
Fe par différence.....	0,006	0,017	0,033	0,052	0,042
Fer dosé total.....	0,0060	0,0217	0,0357	0,0462	0,0455

Observations.

Les tubes (1) et (2) présentaient un vide partiel, la pression était restée dans le tube (3) égale à la pression atmosphérique. Dans les tubes (4) et (5), il y avait excès de pression : il y eut à l'ouverture des tubes un vif dégagement d'hydrogène.

On pourrait faire, à l'égard du contenu des tubes et des prismes de fer, les mêmes observations que dans l'expérience précédente.

Le dosage du fer et la perte de poids des prismes de tôle donnent des résultats concordants ; les prismes ont été pesés après lavage et dessiccation : on les avait préalablement essuyés avec du papier buvard.

L'attaque du fer dans le tube (1) est insignifiante, elle est due surtout à la présence de l'air dans le tube. C'est là un facteur peu considérable dans une marche industrielle : il se forme surtout du sesquioxyde de fer, dont une partie est adhérente et protège le reste du métal.

Le sucre au contraire produit une dissolution : il agit à peu près comme une matière organique acide, comme un acide faible, tel que l'acide citrique : la proportion du fer dissous varie du huitième au cinquième du poids du sucre. La quantité totale du métal dissous croît avec la proportion de la matière organique contenue dans l'eau; mais, comme on pouvait le prévoir, il n'y a pas proportionnalité : l'état de la surface corrodée influe sur la réaction.

Il est intéressant de démontrer la nature du sel formé : la matière présente une coloration d'un vert noirâtre, qui fait penser à la couleur du *bouillon noir* des teinturiers.

Nous avons introduit 20^{gr} de tournure de fer, 20^{gr} de sucre, et 30^{cc} d'eau dans un tube scellé. Nous avons ainsi préparé deux tubes, que nous avons chauffés à 110°-120° pendant dix heures. Un des tubes a fait explosion, l'autre à l'ouverture a donné un très abondant dégagement d'hydrogène, ce qui explique la rupture du précédent. Son contenu a été dilué dans 2^{lit} d'eau, et la liqueur diluée a été traitée par l'hydrogène sulfuré qui a précipité une petite partie du fer. Le liquide a été chauffé à 60° pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis distillé en partie, et le liquide distillé acide a été traité par du carbonate de sodium, et évaporé à siccité.

Le résidu de la distillation a été distillé dans le vide, et le produit de l'opération, traité de la même manière, a fourni $0^{gr},540$ de sel de sodium.

Nous n'avons pas examiné le résidu de la distillation : il était noir, sirupeux, renfermait encore du fer. Le sel provenant de la saturation des liquides distillés a été traité par l'alcool à $99^{\circ},5$; il s'est dissous en partie, laissant un résidu de carbonate de sodium

On a concentré à nouveau et évaporé à siccité. Le résidu a été desséché à 100°. Une partie de la matière ainsi obtenue a été incinérée, elle a dégagé pendant l'incinération des gaz combustibles, sans charbonner sensiblement; $0^{gr},384$ de matière ont donné $0^{gr},272$ de carbonate de sodium, soit 70,83 pour 100.

La matière renfermait encore un peu de carbonate de sodium. Traitée par l'acide sulfurique, elle exhale une odeur bien nette d'acide acétique, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique, provenant d'un peu de carbonate de sodium; on voit nettement une légère effervescence.

L'acide, ou du moins un des acides formés dans la réaction, est l'acide acétique : c'est celui que nous avons pu isoler par le traitement à l'hydrogène sulfuré et la distillation.

Voici les quantités de carbonate de sodium que donnent par l'incinération 100 parties des sels suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Formiate de sodium.....	77,94	»
Acétate » »	64,68	70,83 (1)
Lactate.....	47,32	»
Propionate	55,20	»

Le sel en question était donc de l'acétate de sodium, sans proportion notable de formiate : nous n'avons pas constaté l'odeur si caractéristique de l'acide formique.

II. — ACTION DU SUCRE SUR LES MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

Le fait de l'attaque du fer par les solutions sucrées chauffées sous pression étant bien établi, nous avons étudié ensuite l'action de cette substance, dans les mêmes conditions, sur les autres métaux usuels.

(1) Un peu de carbonate de sodium mélangé.

1. Action des solutions sucrées sur le cuivre, le zinc et le plomb.

1° Nous avons d'abord fait une première expérience sur le zinc et le plomb, en prenant des solutions concentrées de sucre.

Volume d'eau	30^{cc}
Quantité de sucre	20^{gr}

	Métal pris.
Zinc	20^{gr}
Cuivre	20^{gr}
Durée de la chauffe	20^{h}

Le zinc a été fortement attaqué, avec abondante production d'hydrogène, la réaction du liquide était très fortement acide : il contenait une très forte proportion de zinc. Le sel formé n'était pas l'acétate : l'hydrogène sulfuré donne un abondant précipité dans les solutions acétiques de zinc, même très concentrées ; ici il ne donne rien, même après dilution.

Il se pourrait toutefois que certaines matières empêchent la précipitation du sulfure de zinc, mais le fait n'a pas été observé jusqu'ici.

La liqueur chauffée au contact du cuivre présentait aussi une réaction fortement acide ; mais elle ne contenait qu'une trace insensible de ce métal : son évaporation, suivie d'incinération, ne donnait qu'une quantité presque impondérable d'oxyde de cuivre.

2° Nous avons fait une deuxième expérience sur le zinc, le cuivre et le plomb, en prenant des solutions de sucre diluées.

Eau	30^{cc}
Sucre	$0^{gr},3$
Durée de la chauffe	20^{h}

	Numéros des tubes.		
	1. Zinc.	2. Plomb.	3. Cuivre.
Métaux (poids).....	10 gr	10 gr	10 gr
Métaux dissous.....	0,054	0,021	traces
Métaux dans les matières en suspension.....	0,042	0,03	»
Quantité totale de métal attaqué	0,096	0,024	»

Observations.

Le plomb a été dosé à l'état de sulfate, après séparation par l'hydrogène sulfuré, et le zinc à l'état d'oxyde, par incinération à basse température, après imprégnation de la matière par quelques gouttes d'acide azotique.

Le tube n° 1 renfermait en suspension une matière blanche, qui a été recueillie sur un filtre taré; il y en avait $0^{gr},093$. Cette matière, incinérée, a abandonné un poids d'oxyde de zinc correspondant à $0^{gr},042$ de zinc métallique. Il y avait dégagement d'hydrogène dans ce tube.

On voit que le zinc est fortement attaqué, que le plomb l'est beaucoup moins, et le cuivre pas du tout.

Ce résultat pouvait en quelque sorte être prévu *a priori*. Le tube n° 2 renfermait en suspension de nombreuses paillettes noires, d'aspect irisé, renfermant un peu de plomb (3^{mgr}).

Nous avons fait une nouvelle expérience sur le plomb, en employant une solution concentrée de sucre, un véritable sirop.

Volume d'eau	30^{cc}
Sucre.....	20^{gr}
Plomb	20^{gr}
Plomb dissous.....	$0^{gr},080$
Durée de la chauffe	20^{h}
Température.....	110°-120°

On voit donc que le plomb est relativement peu attaqué

par une solution concentrée de sucre, mais ici un phénomène nouveau s'est produit : il s'est formé une matière caraméleuse noire, remplissant tout le liquide ; celui-ci avait fortement bruni, et présentait une réaction fort acide. Il faisait violemment effervescence avec le carbonate de calcium.

2. Action des solutions sucrées sur l'étain, le cadmium et l'aluminium.

1° Nos expériences avec le plomb ne nous ayant donné que des résultats à peu près négatifs, nous avons essayé d'expérimenter avec le cadmium. En opérant avec ces deux métaux, nous pouvions espérer d'isoler les acides formés, les sels organiques de plomb et de cadmium étant tous précipités par l'hydrogène sulfuré.

Volume d'eau	30^{cc}
Sucre	20^{gr}
Cadmium	12^{gr}
Durée de la chauffe	20^{h}

Il ne s'est dissous qu'une petite quantité de cadmium, $0^{gr},01$ à $0^{gr},02$; il s'est formé la même matière caraméleuse que dans l'expérience ci-dessus relatée avec le plomb : cette matière s'est formée avec une égale abondance.

2° *Aluminium et étain.* — Il n'y a pas eu d'attaque sensible, ainsi que le démontre l'expérience suivante, dont on pouvait prévoir les résultats d'avance :

Volume d'eau	30^{cc}
Sucre	$0^{gr},30$
Aluminium	$0^{gr},649$
Étain	$5^{gr},657$
Durée de la chauffe	30^{h}

Il n'y a pas eu d'attaque sensible, les métaux n'ont pas varié de poids.

Il était intéressant de voir ce que donne une solution de

sucre chauffée seule. L'un de nous avait fait autrefois des expériences sur ce sujet. On avait chauffé trente heures en tubes scellés une solution de 20^{gr} de sucre dans 30^{cc} d'eau : la matière a bruni et présenté une réaction acide assez prononcée, et une odeur particulière (odeur de caramel nuancée d'odeur de mélasse).

Par distillation, nous avions obtenu un liquide acide, dont nous n'avions pas déterminé la nature ([1]); nous avions simplement constaté, dans une série d'expériences, que le liquide du tube scellé était d'autant plus acide que, toutes choses égales d'ailleurs, la température de chauffe était plus voisine de 120°. Il s'était formé dans une de nos expériences (nous avions chauffé à 120°) environ $3^{gr},500$ d'une matière solide, brune, amorphe. Il est à noter que la proportion de matière solide formée en chauffant un liquide sucré de même composition avec le plomb et le cadmium est à peu près la même ($3^{gr},7$-$3^{gr},8$); il y a presque certainement identité entre ces trois produits : la moyenne de deux combustions nous a donné, pour la composition de la matière obtenue en chauffant le sirop sucré sans le contact d'aucun métal, la formule

$$C^{11}H^{9}O^{4,5}, \quad \text{soit} \quad C^{110}H^{90}O^{45},$$

voisine de celle proposée par Gélis pour la *caraméline* $C^{96}H^{102}O^{52}$. Nous n'avons pas poussé plus loin cette étude, qui ne nous a pas paru présenter beaucoup d'intérêt.

Comme la caraméline B, le corps que nous avons obtenu est très peu soluble dans l'eau.

	Calculé ([2]).	Trouvé.
C.....	46,6	46,35
H.....	4,1	3,88

moyennes de deux combustions.

([1]) Nous avons reconnu plus tard que ce liquide acide renfermait de l'acide acétique.

([2]) D'après la formule $C^{110}H^{90}O^{45}$.

La production de l'acide acétique avait été signalée il y a longtemps dans la production du caramel, à la température de 210°-220°; les divers auteurs qui ont étudié la formation de ce composé ont signalé sa production à l'état de traces, mais il s'agit là d'une action pyrogénée, bien différente de celle qui a lieu quand on chauffe le sucre en tube scellé avec de l'eau : ici l'acide acétique se produit en quantité très notable.

III. — ACTION DE DIVERSES AUTRES SUBSTANCES NEUTRES SUR LE FER.

Il était intéressant, au point de vue industriel, de s'assurer si d'autres substances neutres jouissaient de la propriété de donner, par chauffage avec de l'eau sous pression des solutions acides capables d'attaquer le fer.

Nous avons procédé, pour cela, aux essais que nous allons décrire.

Volume d'eau 30cc
Durée de la chauffe 25h

	Numéros des tubes.			
	1.	2.	3.	4.
Poids des tiges de fer.	gr 11,839	gr 12,317	gr 12,910	gr 12,140
Matière prise.....	0,5 (1).	0,5 (2).	0,5 (3).	Quantité de malt renfermant 0gr,5 de maltose
Fer dans les matières en suspension dans le liquide.....	0,0028	0,0017	0,0063	0,0042
Poids des tiges après l'opération.....	11,795	12,315	12,905	12,105
Fer dissous.....	0,035	0,002	0,005	0,035
Fer par dosage.....	0,037	»	»	0,038

(1) Sucre interverti.
(2) Glycérine.
(3) Mannite.

Observations.

Après vingt-cinq heures de chauffe, les tubes ont été ouverts. Dans les tubes à glycérine et à mannite, il y avait dépression. Dans les tubes à malt et à sucre interverti, il y avait dégagement d'hydrogène. Les tubes à glycérine et à mannite renferment du sesquioxyde de fer en suspension.

Ceux à malt et à sucre interverti [(1) et (4)] renferment des paillettes noires, micacées. Le sesquioxyde de fer a été recueilli et dosé, les paillettes ont été incinérées.

Le liquide des tubes (1) et (4) présentait une réaction fortement acide, celui des deux autres tubes était à peu près neutre.

On voit donc que le sucre interverti corrode fortement le fer à la température de l'expérience; ce fait pouvait être prévu, le sucre interverti se formant déjà quand on chauffe le sirop de sucre en tube scellé à 100°, en présence de l'air.

Antérieurement à cette recherche, M. Klein avait étudié dans un tout autre but l'action des glucoses (maltose pur, et glucose dextrogyre pur) sur les métaux ; seuls les résultats obtenus avec le fer ont été conservés : on s'était servi de *pointes de Paris*, que l'on avait chauffées en tubes scellés avec des dissolutions de ces sucres.

Volume d'eau..... 20^{cc}

	Numéros des tubes.	
	1.	2.
Matière contenue.....	0,05 (1)	0,05 (2)
Poids du fer avant.....	15,522	14,710
Poids du fer après.....	15,470	14,655
Perte de poids des tiges.....	0,052	0,055

Nota. — La majeure partie du fer se trouvait en solution. Le liquide tenait en suspension des paillettes bril-

(1) Glucose.
(2) Maltose.

lantes, amorphes. La durée de la chauffe avait été de quinze heures à 110°.

L'intensité de l'attaque s'explique par le développement superficiel de la matière attaquée. Il s'était dégagé dans les deux tubes une quantité notable d'hydrogène.

ACTION DE LA GOMME, DE LA DEXTRINE ET DE L'AMIDON.

Enfin nous avons terminé notre travail par l'étude de l'action que la gomme, la dextrine, l'amidon, exercent sur le fer, quand on les chauffe sous pression avec de l'eau au contact de ce métal.

La gomme et la dextrine exercent une action corrosive très faible, l'amidon est complètement inoffensif, ainsi que le démontre l'expérience suivante :

Durée de la chauffe..... 20^h
Volume d'eau ..... 30^{cc}

	Numéros des tubes.			
	1.	2.	3.	4.
	gr	gr	gr	gr
Substances prises.....	0,05 (1)	0,05 (2)	0,05 (3)	»
Poids des tiges avant..	11,767	12,876	12,076	12,510
Poids des tiges après..	11,755	12,869	12,071	12,506
Perte de poids.....	0,012	0,007	0,005	0,004

Observations.

Dans les tubes (1) et (2), la presque totalité du fer était en solution, ainsi que l'a démontré le dosage. Dans les tubes (3) (amidon) et (4) (eau distillée), il n'y avait que du fer en suspension : le métal n'avait pas été dissous. Le liquide des tubes (1) et (2) tenait en suspension les paillettes irisées que nous avons déjà eu l'occasion de signaler.

(1) Gomme.
(2) Dextrine.
(3) Amidon.

On voit que la gomme arabique, la dextrine du commerce attaquent le fer dans les mêmes conditions que le sucre, mais que cette attaque est bien moins active que celles que produisent les substances sucrées.

CONCLUSIONS.

On voit que certaines substances neutres subissent par chauffage sous pression avec la vapeur d'eau une modification qui les transforme en composés acides, corrodant le fer, et que leur action est comparable à celle d'un acide organique faible, à poids moléculaire un peu élevé (acide citrique, par exemple).

Ceci rend compte des corrosions observées dans certaines usines; ces corrosions ont été remarquées dans les circonstances suivantes : on avait des générateurs à réchauffeurs, et l'eau de condensation provenant de la vapeur qui avait servi au chauffage retournait à la chaudière par le réchauffeur, qui présentait une température variant, suivant les usines et les circonstances du chauffage, de 110° à 130°.

Dans ces conditions la tôle du réchauffeur, et du réchauffeur seulement, présentait des corrosions assez profondes, affectant quelquefois la moitié de l'épaisseur du métal, d'un diamètre moyen plus grand au fond qu'à l'orifice.

Fig. 1.

(Ces corrosions sont du genre de celles appelées *chancres* par les spécialistes qui se sont occupés des corrosions de chaudières.) Le corps du générateur n'en présentait que rarement.

Ces cavités sont remplies d'une matière ocreuse, jaune,

faisant saillie au dehors et renfermant principalement un sel de fer à acide organique et du carbonate de calcium (*voir* la figure ci-contre).

Ce fait est en relation avec l'observation suivante, que nous avons eu occasion de faire il y a longtemps :

Quand on chauffe du sucre en présence de l'eau sous pression, le sirop devient acide et l'acidité est moindre à haute température qu'aux environs de 100°.

A haute température (140°-180°) on se rapproche davantage des conditions de la décomposition pyrogénée, ou caramélisation.

En résumé, on voit, d'après ce qui précède, que les sucres doivent être ajoutés à la liste des substances capables de corroder les tôles de générateurs.

Il en est de même, dans de bien moindres proportions, pour la dextrine et la gomme.

Trop souvent de semblables corrosions ont été attribuées à de tout autres causes, telles, par exemple, que la mauvaise qualité des tôles.

NOUVEAU MODE DE CHLORURATION DES CARBURES;

PAR MM. ALBERT COLSON ET HENRI GAUTIER.

HISTORIQUE.

M. Naquet [1], en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le toluène dans des conditions qu'il n'indique pas, a obtenu un toluène monochloré. La constitution de ce composé n'a pas été précisée par M. Naquet, probablement parce qu'à l'époque où il fit cette expérience les con-

[1] NAQUET, *Principes de Chimie fondés sur les théories modernes*; 3e édition, p. 616. Savy; 1875.

naissances des chimistes touchant l'isomérie étaient incomplètes.

M. Laurent Naudin a observé que, dans la préparation du cymène, en additionnant le térébenthène d'un peu de protochlorure de phosphore, l'action du chlore était plus régulière [1].

Le sujet que nous allons développer n'a pas pris source dans ces observations antérieures, mais dans les faits suivants :

En chauffant la monoéthyline tollylénique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OC^2H^5 \end{array} \right.$$

avec deux fois et demie son poids de perchlorure de phosphore, M. Colson obtint un liquide rouge-vin qui, projeté dans l'eau, dépose une notable quantité d'aldéhyde téréphtalique. Cette réaction n'est point caractéristique des dérivés xyléniques, car l'éther mixte oxyde de méthylbenzyle fournit aussi, sous l'action du perchlorure de phosphore, une petite quantité d'aldéhyde benzoïque. Elle ne s'explique que par la présence du chlore mis en liberté par suite de la dissociation du perchlorure de phosphore. Les équations qui vraisemblablement l'expriment sont

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OC^2H^5 \end{array} \right. + 2PhCl^5$$

$$= C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array} \right\} + 2PhCl^3 + \left\{ \begin{array}{l} 3HCl, \\ C^2H^5Cl \end{array} \right.$$

$$C^6H^5CH^2OCH^3 + PhCl^5$$

$$= C^6H^5, CHO + PhCl^3 + HCl + CH^3Cl.$$

M. Colson, avant la découverte de composés renfermant des groupements $CHCl^2$, supposait que de tels corps prenaient d'abord naissance, puis étaient décomposés par l'eau en aldéhydes correspondants et acide chlorhy-

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 111; 1882

drique. Il avait induit de là que le perchlorure de phosphore au-dessus de 175° était un chlorurant énergique qui, selon toute probabilité, attaquerait les carbures et donnerait le moyen d'introduire dans leur molécule une quantité de chlore déterminée.

C'est pour vérifier l'exactitude de cette prévision qu'il entreprit, avec la collaboration de M. Henri Gautier, une série de recherches dont voici l'exposé sommaire et les résultats :

MÉTHODE.

On chauffe en tube scellé 30^{gr} à 35^{gr} de perchlorure de phosphore sec avec un poids de carbure (méthylbenzines) calculé de façon à introduire la quantité de chlore voulue dans la molécule, sachant que $PhCl^5$ se dédouble en $PhCl^3 + Cl^2$. La durée du chauffage varie de 4^h à 6^h; la température de 170° à 200°. Lorsque les tubes sont refroidis, on les ouvre à la lampe; le gaz chlorhydrique s'échappe en abondance et le composé cherché reste dans le tube, généralement dissous dans le protochlorure résultant de la dissociation du perchlorure de phosphore. Ce solvant est évaporé au bain-marie; le résidu traité selon sa nature.

APPLICATIONS.

Toluène.

Proportion calculée pour une substitution de $2^{éq}$ *de chlore, conformément à l'équation*

$$C^6H^5, CH^3 + 2PhCl^5 = C^6H^5, CHCl^2 + 2PhCl^3 + 2HCl :$$

toluène 7^{cc}; *perchlorure de phosphore* 30^{gr} (1).

Les tubes sont maintenus pendant deux heures à une température de 190°-195°. Dès que l'évaporation du trichlorure de phosphore est achevée, il reste dans le ballon

(1) En général, il est bon de mettre le perchlorure de phosphore en léger excès.

distillatoire un liquide bouillant entre 195° et 203°, qui donne à l'analyse

Matière employée	0,260
Chlorure d'argent.....	0,455

d'où

Cl pour 100 43,28 (théorie pour $C^7H^6Cl^2$: 44,10).

On voit que le liquide contient encore des traces d'un produit moins chloré.

Sa constitution est celle du chlorure de benzylène $C^6H^5(CHCl^2)$; car, chauffé en tube scellé à 150°, il se transforme en essence d'amandes amères, que nous avons pu combiner au bisulfite de soude et transformer en acide benzoïque fusible à 121°.

Xylènes.

Proportions calculées pour une substitution de 2éq de chlore, conformément à l'équation

$$C^8H^{10} + 2PhCl^5 = C^8H^8Cl^2 + 2PhCl^3 + 2HCl.$$

Xylène, 10cc; *perchlorure de phosphore,* 35gr.

On maintient le mélange pendant deux heures à 190°-195°.

Paraxylène.

On reprend par l'alcool bouillant la masse solide qui restait en solution dans le trichlorure de phosphore, et l'on obtient par refroidissement le chlorure tollylénique de M. Grimaux $C^6H^4(CH^2Cl)^2$, fusible à 100° et transformable par saponification en un composé exempt de chlore, fusible à 113° comme le glycol tollylénique.

Orthoxylène.

Le protochlorure de phospore abandonne un produit huileux que l'on soumet à la distillation sous pression réduite. On recueille les portions qui passent à 140° sous

une pression de 2^{mm} de mercure; celles-ci sont constituées presque exclusivement par l'orthochlorure xylénique $C^6H^4(CH^2Cl)^2$ décrit par l'un de nous [1]. Cette masse fluide se prend par refroidissement en cristaux qui, essorés, comprimés, recristallisés dans l'éther de pétrole, fondent en effet à 54°,8 et se transforment par saponification en glycol orthoxylénique fusible à 62° [2].

Métaxylène et mésitylène.

Ces carbures sont très facilement attaqués par le perchlorure de phosphore, mais la substitution ne porte pas uniquement sur les groupes méthyliques. Nous avons cependant constaté la formation de dichlorhydrine métaxylénique $C^6H^4(CH^2Cl)^2$. L'huile déposée par l'évaporation du protochlorure de phosphore est soumise à l'action de l'eau bouillante et alcaline. Après plusieurs heures d'ébullition, l'eau renferme du glycol métaxylénique; on concentre cette solution, on la traite par l'acide chlorhydrique et l'on obtient la dichlorhydrine métaxylénique, fusible à 34°, conformément aux travaux antérieurs de M. Colson.

OBTENTION DE PRODUITS PERCHLORÉS

Xylènes.

Proportions calculées pour une substitution de $4^{éq}$ de chlore suivant l'équation

$$C^8H^{10} + 4PhCl^5 = C^8H^6Cl^4 + 4PhCl^3 + 4HCl.$$

Il suffit de deux heures et demie de chauffe pour que la réaction s'effectue.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 129, 1884.
(2) *Ibid.*

Paraxylène.

Le protochlorure évaporé dépose des cristaux imprégnés d'un liquide visqueux qu'on enlève par filtration à la trompe. Des compressions et des cristallisations dans l'éther permettent d'isoler des cristaux transparents, incolores, répondant à la formule $C^8H^6Cl^4$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

	I.		II.
Matière...	0,355	Matière...	0,203
CO^2.....	0,513	AgCl.....	0,479
H^2O	0,79		

d'où

	C pour 100.	H pour 100.	Cl pour 100.
	39,40	2,47	58,34
Théorie.....	39,34	2,46	58,19

Ces cristaux, dont les formes sont très nettes, fondent à 93°. Ce sont des prismes quadrangulaires, très allongés, s'éteignant sous un angle de 18° environ : ils sont par conséquent monocliniques ou tricliniques, très probablement d'une forme limite; angle $mm = 68°$. Ils se dissolvent dans leur poids d'éther bouillant, dans une partie et demie d'éther à la température ordinaire, dans quatorze parties d'éther de pétrole; avec ce dissolvant, la solubilité n'augmente pas beaucoup avec la température; de plus, les cristaux déposés par évaporation sont opaques, tandis qu'ils sont transparents lorsqu'ils proviennent d'une dissolution dans l'éther. Le chloroforme, la benzine, etc., dissolvent ce tétrachlorure, mais en moindre proportion que l'éther. Enfin l'alcool, même bouillant, n'altère point ce produit, comme il le fait pour les éthers chlorhydriques des glycols xyléniques.

La théorie prévoit l'existence de deux xylènes tétrachlorés renfermant le chlore dans les groupes méthyles : l'un

symétrique $C^6H^4(CHCl^2)^2$ qui, par l'action de l'eau, donne l'aldéhyde téréphtalique ; l'autre dissymétrique $C^6H^4(CH^2Cl, CCl^3)$ qui, dans les mêmes circonstances, fournit l'acide para-oxyméthylbenzoïque de M. Kékulé.

Si l'on introduit dans un ballon une certaine quantité de chlorure cristallisé avec environ cent fois son poids d'eau et que l'on fasse bouillir le tout au réfrigérant ascendant pendant quatre heures, le chlorure disparaît complètement, et l'eau devenue acide dépose par refroidissement un corps cristallisé, fusible à 114°, exempt de chlore et colorant en rouge le cyanure de potassium en solution alcoolique. Ces propriétés caractérisent l'aldéhyde téréphtalique, et, par suite, on doit attribuer au chlorure étudié la formule symétrique $C^6H^4(CHCl^2)^2$.

C'est dans la préparation de ce produit que se fait le plus sentir la nécessité d'employer du perchlorure de phosphore bien pur. Après avoir isolé une première fois le tétrachlorure paraxylénique, son mode de production nous a tout à coup échappé, malgré des opérations faites en apparence dans des conditions identiques. Nous nous sommes alors aperçus qu'une légère altération du perchlorure donnait lieu à des mélanges à proportions variables de dérivés trichlorés et tétrachlorés dont il est impossible de retirer le tétrachlorure.

Orthoxylène.

En opérant avec l'orthoxylène comme nous venons de l'indiquer pour son isomère, on obtient, après distillation du protochlorure, un liquide qui se prend par refroidissement en une masse de gros cristaux. On les sépare par filtration à la trompe du liquide qui les mouille ; puis on les dissout dans l'éther et l'on agite cette dissolution avec de l'eau pour détruire les traces de protochlorure et de perchlorure qui souillent la matière. On décante, on sèche la solution éthérée sur du carbonate de potassium, et l'on abandonne

à l'évaporation. On comprime de nouveau la matière et on la redissout dans l'éther pour la purifier totalement.

Ce chlorure est isomérique avec le précédent,

Analyses.

	I.		II.
Matière.....	0,201	Matière....	0,382
AgCl correspondant.	0,472	CO^2.....	0,5445
		HO.....	0,0825

soit

	Cl pour 100.	C pour 100.	H pour 100.
	58,01	38,87	2,40
Théorie.....	58,19	39,34	2,46

Le tétrachlorure orthoxylénique fond à 86°. Il se dissout dans son poids d'éther vers 15°, dans la moitié à 35°. Sa solubilité dans l'éther de pétrole est double de celle du dérivé paraxylénique; elle semble invariable avec la température. Il se dissout encore dans la benzine, le chloroforme, l'alcool. Dans la préparation de ces deux tétrachlorures, on obtient facilement un rendement supérieur au poids du xylène employé.

Soumis à l'action de l'eau bouillante, ce tétrachlorure abandonne tout son chlore. La saturation de l'acide chlorhydrique formé exige un peu moins de 4 molécules de soude pour une du produit. Celui-ci répond donc à la formule $C^6H^4(CHCl^2)^2$.

Métaxylène.

Le tétrachlorure correspondant est un liquide huileux, de densité 1,53, bouillant vers 273° sous la pression atmosphérique. Il semble difficile de l'obtenir exempt de produits de substitution dans le noyau benzénique.

PENTACHLORURE ORTHOXYLÉNIQUE.

En calculant les proportions respectives de carbure et de perchlorure de façon à substituer 6^{at} de chlore à l'hy-

drogène, on ne parvient guère à déplacer vers 200° que 5^{at} d'hydrogène dans l'orthoxylène. Le composé obtenu est en cristaux fusibles à 53°,6, solubles dans l'éther, l'alcool, le pétrole, le chloroforme, et sa constitution est conforme au symbole

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} HCCl^2 \\ CCl^3 \end{array} \right. .$$

Il renferme la quantité de chlore exigée par la théorie (63,70 pour 100) et, au contact d'une solution de potasse étendue, abandonne la totalité de son chlore pour se transformer en un composé à fonction mixte aldéhyde acide que nous étudierons plus loin.

Les cristaux de pentachlorure s'éteignent en long : ils appartiennent au système monoclinique, sont aplatis sur la face p, allongés suivant ph_1 et présentent des facettes $b^{\frac{1}{2}}$.

HEXACHLORURE PARAXYLÉNIQUE.

Nous avons essayé d'arriver, en partant du paraxylène, à la substitution complète du chlore à l'hydrogène des groupes méthyles. Il suffit pour cela d'augmenter un peu la proportion de perchlorure de phosphore, d'en mettre 6 molécules et demie pour 1 molécule de carbure et de maintenir le mélange pendant dix heures à la température de 200°.

Le trichlorure de phosphore retient en solution un mélange de penta et d'hexachlorure xyléniques. Ce dépôt repris par l'éther abandonne au fond du vase des cristaux transparents, maclés, ayant la forme de fer de lance, fusibles à 110°. Sa constitution est représentée par

$$C^6H^4(CCl^3)^2.$$

Analyse.

Matière..... 0,218

Cl trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
68,04	68,05

1^{gr} de matière chauffé pendant soixante heures au contact d'une solution titrée de soude abandonne tout son chlore.

Soude neutralisée, $0^{gr},782$ au lieu de $0^{gr},792$.

De plus, l'acide chlorhydrique précipite de la liqueur alcaline $0^{gr},490$ d'un acide blanc infusible dont l'éther méthylique entre en fusion à 138° : ces caractères sont ceux de l'acide téréphtalique.

DIALDÉHYDES XYLÉNIQUES.

On peut les obtenir par oxydation : c'est ainsi que M. Grimaux a isolé l'aldéhyde téréphtalique.

La saponification par 100 fois leur poids d'eau des tétrachlorures xyléniques $C^6H^4(CHCl^2)^2$ fournit également les dialdéhydes phtaliques.

Nous venons de voir que par ce moyen le tétrachlorure paraxylénique a été changé en aldéhyde téréphtalique.

Aldéhyde orthophtalique.

La saponification par l'eau du tétrachlorure orthoxylénique nous a donné tantôt un corps solide, tantôt un corps huileux, selon le mode préparatoire. Le corps huileux mentionné par M. Leser, étudié par M. Hjelt [1], prend naissance quand on évapore le produit brut de la saponification par l'eau du tétrachlorure, même sous pression réduite. Au contraire, si l'on neutralise préalablement et exactement l'acide chlorhydrique formé par la saponification, par addition d'une quantité calculée de carbonate de potasse, on obtient un corps solide que l'on isole des chlorures alcalins qu'il imprègne à l'aide de l'éther. Après recristallisation dans l'eau, ce solide a une couleur jaune clair : il fond à 52°. Sa composition est voisine de celle de l'aldéhyde phtalique.

---

[1] *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XVIII, p. 2879.

Matière.....	0,283
Eau.....	0,118
Acide carbonique.....	0,735

d'où

	H pour 100.	C pour 100.
	0,463	71,13
Théorie....	0,448	71,73

Aldéhyde métaphtalique (métaxylénique).

Le tétrachlorure métaxylénique bouillant à 273° fournit par saponification une huile soluble dans l'eau qui possède le caractère suivant propre aux dialdéhydes.

Propriété caractéristique des dialdéhydes phtaliques.

Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'aldéhyde téréphtalique, celle-ci fournit un précipité blanc cailleboté qui ne se forme parfois qu'à la longue.

Dans les mêmes conditions l'aldéhyde téréphtalique donne un précipité semblable au précédent; mais, si la liqueur est très étendue, $\frac{1}{500}$, le précipité n'apparaît souvent qu'après plusieurs heures.

L'aldéhyde orthophtalique (huileux ou solide) fournit un précipité coloré. Si la solution est très étendue, on constate une coloration verte, puis un précipité brun foncé.

Acide orthophénylène-glyoxylique.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CHO \\ COH^2 \end{matrix} \right\}.$$

On chauffe le pentachlorure $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CHCl^2 \\ CCl^3 \end{matrix} \right\}$ pendant douze heures avec de l'eau au réfrigérant ascendant; de temps à autre on neutralise l'acide formé. Lorsque le chlorure a totalement disparu, on évapore à sec au bain-marie; par l'éther, on extrait du résidu acidulé un corps

solide qui, recristallisé dans l'eau, est jaune citron. Il fond à 97°,2; sa densité est 1,404. Sa composition répond à la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ COH \end{matrix} \right\},$$

comme le démontrent l'analyse et les réactions ci-dessous:

		Théorie.
Matière employée....	0,224	
C pour 100.....	63,61	64,00
H.....	4,11	4,00

Une molécule de ce corps (1gr,50) exige une molécule de soude titrée (0gr,31) pour être saturée. Le sel de sodium, traité par le permanganate de potassium en solution tiède et alcaline, se transforme en acide phtalique que nous avons reconnu par son point de fusion, 184°, et par celui de son anhydride, 128°. Ces réactions ne laissent aucun doute sur la nature du pentachlorure ni sur celle de l'acide que nous en avons retiré. Cet acide à fonction mixte est à la série aromatique ce que l'acide glyoxylique est à la série grasse. C'est pour rappeler cette nouvelle analogie entre les deux séries que nous l'avons désigné sous le nom d'*acide o-phénylène-glyolique*.

DUROL.

Proportions calculées pour une substitution de 4éq de chlore. — Après cinq heures de chauffe à 195°, on ouvre les tubes et l'on distille, sous une pression de 1cm, le produit déposé par l'évaporation du protochlorure de phosphore.

Les vapeurs passent entre 200° et 220° et se prennent en cristaux. Ceux-ci, après avoir été lavés à la ligroïne puis à l'éther ordinaire, fondent entre 133° et 137°. Leur composition correspond à la formule $C^{10}H^{10}Cl^4$. Cette dernière exige en effet une teneur en chlore de 52,5 pour 100; nous avons trouvé pour nos cristaux 52,2. Ce chlorure, traité par de l'eau à 175°, perd tout son chlore à l'état

d'acide chlorhydrique. Comme il n'y a pas de formation d'acide, il n'existe dans le tétrachlorure précédent ni groupement CCl^3 ni groupement $CHCl^2$. Il est vraisemblable que l'aldéhyde résultant du dédoublement par l'eau de ce dernier groupement se serait transformé en acide et alcool duroliques à 175°.

La ligroïne qui a servi à la purification de la masse cristalline primitive abandonne un liquide dont la composition est voisine de $C^{10}H^{11}Cl^3$, car elle contient 47,5 pour 100 de chlore.

Ce produit, saponifié par l'eau bouillante, se change en une masse visqueuse amère, peu soluble dans l'éther. Ses propriétés rappellent celles de l'alcool triatomique dérivé du mésitylène.

CARBURES GRAS.

L'attaque des carbures gras est plus lente. A 190°, il faut maintenir pendant une dizaine d'heures le bichlorure d'éthylène en contact avec une quantité calculée de perchlorure pour que celui-ci disparaisse. Deux rectifications à l'appareil Le Bel et Henninger séparent le produit de transformation en deux portions liquides. L'une passe de 121° à 133°; l'autre de 133° à 146°.

La première portion est principalement composée du trichlorure; elle contient 79,9 pour 100 de chlore (théorie pour $C^2H^3Cl^3$: 80,6). La deuxième portion, qui est la plus abondante, renferme le tétrachlorure (Cl pour 100, 86 au lieu de 88). Le point d'ébullition du tétrachlorure ne peut qu'être abaissé par la présence du trichlorure qu'il contenait encore. Il n'est alors pas douteux que le liquide bouillant entre 133° et 146° ne renferme particulièrement du tétrachlorure symétrique $(CHCl^2)^2$, bouillant vers 140°, tandis que le tétrachlorure dissymétrique CH^2ClCCl^3 bout à 123°. Nous concluons que :

Dans la série grasse le perchlorure de phosphore donne lieu à des substitutions symétriques.

MODIFICATIONS DU MODE OPÉRATOIRE.

Lorsqu'on se propose d'obtenir des dichlorures xylé-niques en quantité notable, il est possible de remplacer les tubes scellés par un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On introduit dans cet appareil le perchlorure de phosphore et le carbure et l'on maintient le ballon à 180° et 120°. On peut ainsi transformer le paraxylène en bichlorure et obtenir un rendement voisin du rendement théorique. Dans les mêmes conditions le chlorure de méthyle n'a pas été attaqué.

CONCLUSIONS.

Le perchlorure de phosphore agit sur les méthylbenzines à la façon du chlore. Il a sur ce dernier l'avantage de permettre d'introduire dans une molécule de carbure une quantité de chlore déterminée à l'avance. Avec le paraxylène et l'orthoxylène la substitution porte totalement et également sur les groupes méthyliques, ainsi que l'action du perchlorure sur l'éthylène tollylénique le faisait prévoir. Au contraire, les dérivés (1-3) et (1-3-5) donnent à la fois des substitutions latérales et des substitutions dans le noyau benzénique. De plus, à chaque produit chloré correspond un produit oxygéné qui se forme par saponification.

$$C^6H^4(CH^2Cl)^2 + 2H^2O = C^6H^4(CH^2,OH)^2 + 2HCl,$$

$$C^6H^4(CHCl^2)^2 + 2H^2O = C^6H^4(CHO) + 4HCl.$$

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix} CHCl^2 \\ CCl^3 \end{matrix}\right\} + 3H^2O = C^6H^4\left\{\begin{matrix} CHO \\ CO^2H \end{matrix}\right\} + 5HCl$$

$$C^6H^4(CCl^3)^2 + 4H^2O = C^6H^4(CO^2H)^2 + 6HCl.$$

Ces réactions donnent de nouvelles synthèses des glycols, aldéhydes et acides phtaliques et des corps intermédiaires à fonctions mixtes.

RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET LES CHANGEMENTS D'ÉTAT AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES;

PAR M. PIONCHON.

INTRODUCTION.

Si l'on envisage dans toute sa généralité l'étude calorimétrique d'un corps, on ne doit la considérer comme complète que lorsqu'elle se traduit par des formules permettant d'évaluer la quantité de chaleur reçue ou perdue par ce corps pour être porté d'une température déterminée, celle de la glace fondante par exemple, à un degré quelconque de l'échelle des températures. L'objet d'une pareille étude doit être, en d'autres termes, la connaissance des quantités de chaleur mises en jeu dans les différentes modifications, telles que les variations de température, les transformations allotropiques, les changements d'état que la chaleur peut faire subir à un corps.

Cette question n'a pas toujours été énoncée d'une manière aussi précise et aussi dégagée d'hypothèses restrictives. Dans l'esprit des premiers physiciens qui se sont occupés de calorimétrie, la relation entre les quantités de chaleur et les variations de température se réduisait à une simple proportionnalité. La chaleur spécifique était regardée par eux comme une constante (1). D'après cette manière de voir, la ligne représentative des quantités de chaleur nécessaires pour porter un corps aux différentes tempé-

(1) WILCKE, *Observations sur la quantité de chaleur spécifique des corps solides et sur la manière de la mesurer* (*Mémoires de l'Académie royale de Stockholm*, année 1781, 4e trimestre). — *Journal de Physique*, t. XXVI, p. 256 et 381; (1785).

MAGELLAN, *Sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps*. Londres, 1780. — *Journal de Physique*, t. XVII, p. 369 et 411,

ratures (sous une pression donnée) devait se composer de trois lignes droites : l'une correspondant à l'état solide, allant jusqu'à l'abscisse représentant le point de fusion; la deuxième relative à l'état liquide, comprise entre cette abscisse et celle du point d'ébullition; la troisième enfin partant de ce point et relative à l'état gazeux. D'une part, les coefficients angulaires de ces droites, c'est-à-dire les chaleurs spécifiques du corps sous les trois états; d'autre part, les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation, représentées par les différences des ordonnées correspondant aux abscisses communes, tels étaient les éléments auxquels semblaient devoir se réduire les recherches calorimétriques.

Il faut arriver à Lavoisier pour en trouver indiqué, d'une manière précise et complète, le véritable programme. Dans cette question, comme dans toutes celles qui l'ont occupé, cet éminent physicien a apporté la netteté et la largeur de vues qui le caractérisent; et, s'il ne l'a pas résolue d'une manière complète, ce n'est pas faute d'en avoir compris la nature et mesuré l'étendue. Tout ce qui a été fait en ce siècle en calorimétrie doit être considéré comme un développement des idées si parfaitement exprimées dans les Mémoires sur la chaleur dus à la collaboration de Lavoisier et de Laplace. Le présent travail n'échappe pas à cette filiation. Voici les quelques lignes de ces célèbres Mémoires où la question qui en fait l'objet se trouve indiquée à grands traits :

« Si l'on suppose deux corps égaux en masse et réduits à la même température, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré leur température peut n'être pas la même pour ces deux corps; et, si l'on prend pour unité celle qui peut élever d'un degré la température d'une livre d'eau commune, on conçoit facilement que toutes les autres quantités de chaleur, relatives aux différents corps, peuvent être exprimées en parties de cette unité. Nous enten-

drons dans la suite par *capacité de chaleur*, ou *chaleur spécifique*, ces rapports des quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un même nombre de degrés leur température à égalité de masse. Ces rapports peuvent varier suivant les différents degrés de température ; si, par exemple, les quantités de chaleur nécessaires pour élever 1 livre de fer et 1 livre de mercure de zéro à 1 degré sont dans le rapport de 3 à 1, celles qu'il faut employer pour élever ces mêmes substances de 200° à 201° peuvent être dans un rapport plus grand ou moindre; mais on peut supposer ces rapports à peu près constants, depuis 0° jusqu'à 80° : du moins l'expérience ne nous y a point fait apercevoir de différence sensible; c'est pour cet intervalle que nous déterminerons les chaleurs spécifiques des diverses substances.

» Pour former une théorie complète de la chaleur, il faudrait avoir un thermomètre divisé proportionnellement aux quantités de chaleur renfermées dans le fluide qui le compose, et qui pût mesurer tous les degrés possibles de température.

» Il faudrait ensuite connaître la loi qui existe entre la chaleur des différentes substances et les degrés correspondants de ce thermomètre, de sorte que, en prenant le nombre de ces degrés pour les abscisses d'une courbe et les chaleurs correspondantes d'un corps pour les ordonnées, on pût tracer la courbe qui passe par leurs extrémités. Si le corps est le fluide même qui forme le thermomètre, cette courbe sera une ligne droite, puisque le thermomètre est supposé indiquer par ses divisions la chaleur de ce fluide; mais il est possible que les degrés de chaleur ne croissent pas proportionnellement dans les différents corps, et qu'ainsi la courbe précédente ne soit pas la même pour chacun d'eux [1]. »

---

[1] LAVOISIER, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1780, p. 355. — *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 283.

Lavoisier et Laplace s'étant, de parti pris, comme ils ont soin de le déclarer, renfermés dans l'intervalle des points fixes du thermomètre, n'ont pas pu constater expérimentalement la variation des chaleurs spécifiques avec la température; mais on voit qu'ils la donnent comme extrêmement probable et l'on ne trouve plus après eux la constance de ces coefficients érigée en principe.

Crawfort avait essayé à ce sujet des expériences qui n'inspiraient pas une grande confiance ([1]). Il fallait, pour obtenir des résultats mettant hors de doute la grandeur et le sens de cette variation, opérer sur des différences de température de plusieurs centaines de degrés. C'est ce que Dulong et Petit, dans le cours de leurs recherches sur la mesure des températures, furent amenés à faire par les considérations suivantes :

« S'il existait un corps dont les dilatations fussent soumises à une loi assez régulière et assez simple pour que les additions successives de quantités égales de chaleur y produisissent constamment un même accroissement de volume, ce corps réunirait toutes les qualités que les physiciens ont crues nécessaires et suffisantes pour constituer un thermomètre parfait.

» Un tel instrument pourrait cependant ne pas offrir tous les avantages qu'il paraît d'abord promettre. En effet, s'il arrivait, par exemple, que le calorique spécifique de toutes les autres substances, rapporté à ce thermomètre, fût variable et inégalement variable dans chacune d'elles, il est bien évident que l'on ne pourrait rien conclure, *a priori*, des indications de cet instrument relativement aux quantités de chaleur acquises ou perdues par une variation déterminée de température.

([1]) Seguin, *Sur le calorique et ses différents effets*, etc. (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. III, p. 155, 163, 165, 168, 234 et suiv. 1789.

» On voit donc que le premier pas à faire dans cette recherche doit être de constater si les capacités d'un grand nombre de corps, prises avec une même échelle, varient de la même manière. »

Les expériences de Dulong et Petit portèrent sur quelques métaux et sur le verre, dans un intervalle de température de 300° et même de 350°. Ces corps, en masses de 1^{kg} à 3^{kg}, étaient chauffés par immersion soit dans un bain d'eau, soit dans un bain d'huile, soit dans un bain de mercure, puis plongés dans un calorimètre renfermant une masse d'eau telle, que l'élévation de température ne dépassât pas 4° ou 5°. Ces expériences se présentent avec un caractère d'assez grande précision. Elles sont du reste peu nombreuses; et, suivant leur coutume, Dulong et Petit les résument dans un Tableau très sommaire, que voici :

	Capacités moyennes			
	entre 0° et 100°.	entre 0° et 200°.	entre 0° et 300.	entre 0° et 350°.
Fer.....	0,1098	0,1150	0,1218	0,1255
Mercure....	0,0330	»	0,0350	»
Zinc.....	0,0927	»	0,1015	»
Antimoine..	0,0507	»	0,0549	»
Argent.....	0,0557	»	0,0611	»
Cuivre.....	0,0949	»	0,1013	»
Platine.....	0,0335	»	0,0355	»
Verre.....	0,1770	»	0,1900	»

« Il en est donc, concluent ces physiciens, des capacités des corps solides comme de leurs dilatations ; elles croissent avec les températures mesurées sur le thermomètre à air; elles croîtraient même encore, contre l'opinion de Crawfort, en employant le thermomètre à mercure (1). »

(1) Dulong et Petit, *Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur* [*Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe Cahier, t. XI (1820), p. 189].

La découverte que firent Dulong et Petit de la relation existant entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques donna un autre cours aux idées. Au lieu d'entreprendre, sans parti pris, comme ces physiciens venaient d'en faire un essai, l'étude calorimétrique des corps dans toute l'échelle des températures, on n'eut plus d'autre but que de déterminer, pour tous les corps possibles, la chaleur spécifique moyenne dans l'intervalle des points fixes du thermomètre, afin de mettre à l'épreuve le degré d'exactitude et de généralité de la nouvelle loi. Comme pour éloigner toute idée qui aurait pu conduire à donner à cette loi un caractère approximatif, Dulong et Petit, dans le célèbre Mémoire (1) où elle est énoncée pour la première fois, présentent la chaleur spécifique comme une constante et paraissent avoir oublié qu'eux-mêmes avaient démontré que cette quantité, au contraire, avait une valeur variable avec le point auquel le corps était pris dans l'échelle thermométrique.

La nécessité de tenir compte de cette dernière circonstance ne pouvait échapper à Regnault dans l'enquête si consciencieuse à laquelle il s'est livré pour établir le plus ou moins de validité de la loi de Dulong et Petit. A plusieurs reprises dans ses Mémoires, la variation de la chaleur spécifique avec la température se trouve signalée et son influence est très nettement aperçue (2). C'est surtout chez les liquides que cette influence de la température avait pu être constatée par Regnault. Dans de petits intervalles de température, comme ceux pour lesquels il avait disposé ses appareils, la variation de la cha-

---

(1) Dulong et Petit, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. X, p. 395; 1819).

(2) Regnault, *Recherches sur les chaleurs spécifiques* [*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I (1841), p. 1129; t. IX (1843), p. 322; t. XLVI (1856), p. 257].

leur spécifique de ces corps est en effet susceptible d'atteindre une fraction très notable de la valeur moyenne (1).

La première étude calorimétrique complète d'un corps est due à Pouillet, qui s'appliqua, à l'aide de son pyromètre à air, à déterminer la chaleur spécifique moyenne du platine depuis zéro jusqu'aux degrés les plus élevés, pratiquement abordables, de l'échelle des températures (2). Une boule de platine du poids de 178^{gr}, placée dans un creuset de platine, était chauffée dans un moufle de fer. La température était donnée par le pyromètre, dont le réservoir était voisin de la sphère. Cette dernière, plongée rapidement dans un calorimètre, y déterminait un échauffement qu'on mesurait avec soin. Les expériences furent poussées jusqu'à 1200°. Voici, au lieu du Tableau des résultats, une formule qui en a été déduite pour représenter la quantité de chaleur capable de porter 1^{gr} de platine de 0° à t° :

$$q_0^t = 0,03237\,t + 0,000041\,t^2.$$

Ce genre de recherches n'a tout d'abord pas beaucoup tenté les expérimentateurs, car il faut arriver jusqu'à une époque assez récente pour trouver sur d'autres corps une étude analogue à celles dont Dulong et Petit et Pouillet avaient donné l'exemple. Les expériences de Bède (3) et de Byström (4) ne sont guère que la reprise de celles de Dulong et Petit et ne constituent pas sur elles un bien

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 324.

(2) Pouillet, *Recherches sur les hautes températures et sur plusieurs phénomènes qui en dépendent* [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. III (1836), p. 782].

(3) Bède, *Recherches sur les chaleurs spécifiques de quelques métaux à différentes températures* [*Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII (1855)].

(4) Byström, *Fortschritte der Phys.* (1860), p. 369

réel progrès; elles n'ont pas dépassé 350°. C'est, en effet, au delà que les véritables difficultés commencent.

Entrant dans la voie ouverte par Pouillet, Weber a réussi à étendre ses expériences jusqu'à des températures voisines de 1100°, dans de belles recherches sur la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium (1). Ce travail est trop connu pour qu'il soit utile d'en présenter ici une nouvelle analyse. Il suffirait d'en rappeler les remarquables résultats s'il était nécessaire de donner une preuve de l'intérêt et de l'importance que peut avoir l'étude des corps aux hautes températures. Ce travail de Weber marque un premier pas important dans une voie où l'étude de la chaleur est moins avancée que dans aucune autre, et dans laquelle le moment semble venu de faire quelques investigations fructueuses.

Un ensemble très complet d'expériences a déjà été fait par M. Violle (2) sur les métaux précieux. Elles ont consisté, pour chaque métal, dans la mesure de la chaleur spécifique aux différentes températures, depuis 0° jusqu'à 1200°, et dans la détermination de la température ainsi que de la chaleur latente de fusion. L'étude du platine a dû être reprise, car les nombres donnés par Pouillet ne pouvaient inspirer qu'une confiance assez médiocre depuis qu'on a reconnu l'imperfection du thermomètre à air employé par ce physicien. M. Violle a fait usage d'un

---

(1) Weber, *Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium* (*Ann. der Phys. und Chem.*, t. CLIV, p. 367, 553).

L'étude du bore est encore à faire, car la substance cristallisée employée par Weber n'était pas constituée par ce métalloïde à l'état de pureté. On sait par les recherches de Hampe (*Liebig's Ann. chem.*, t. CLXXXIII, p. 75) et de M. Joly (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 456; 1883) que de l'action de l'aluminium sur l'acide borique à température élevée résultent, au lieu du bore, un certain nombre de combinaisons plus ou moins complexes de ce corps avec l'aluminium et le carbone,

(2) Violle, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1877, p. 543; 1878, p. 981; 1879, p. 702.

thermomètre à air à réservoir de porcelaine et n'a négligé aucune des précautions dont les progrès de l'expérimentation sur ce point ont montré la nécessité.

Je me suis proposé d'étendre ces recherches à d'autres corps ; et, comme celles des observateurs précédents comportaient un dispositif applicable seulement aux substances qui en avaient été l'objet, je me suis efforcé de trouver des dispositions d'appareils d'une application tout à fait générale.

Dans ce premier Mémoire, je me suis attaché à l'examen de quelques métaux qui, en raison de la diversité de leurs propriétés, m'ont permis de faire l'essai de ma manière d'opérer dans les circonstances les plus variées. Les uns, comme le *platine iridié* et le *platine palladié,* étaient à la fois très difficilement fusibles et inaltérables ; ce sont ceux dont l'étude offrait le moins de difficulté. D'autres, comme le *fer,* le *nickel* et le *cobalt,* étaient aussi très réfractaires, mais oxydables. D'autres, comme l'*argent,* devaient être fondus dans le cours des expériences et étudiés en partie à l'état liquide. L'*étain* offrait le cas intéressant d'un métal pouvant être étudié à l'état liquide dans un grand intervalle de températures. Enfin j'ai été conduit à faire incidemment l'étude du *charbon de cornue.*

La difficulté d'un pareil travail ne consistait pas dans le choix de la méthode calorimétrique à employer : la méthode des mélanges avec les perfectionnements successifs qu'elle a reçus des nombreux physiciens qui l'ont appliquée, et en particulier de M. Berthelot [1], ne laisse rien à désirer comme généralité et comme précision. Mais il fallait la plier à une foule de conditions gênantes, et ce n'est qu'au prix de nombreux essais que je suis parvenu à trouver les dispositions les plus convenables pour

---

[1] Berthelot, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie,* t. I, liv. II, p. 137 et suiv.

échauffer les corps, pour les préserver de toute altération, pour déterminer leur température, pour les introduire dans les calorimètres, etc. Ces dispositions seront décrites dans la première Partie de ce Mémoire. Une deuxième Partie sera consacrée aux mesures.

PREMIÈRE PARTIE.

Le plan de ces expériences est des plus simples à concevoir. Il s'agissait de chauffer côte à côte le corps à étudier et un morceau de platine ; et chaque expérience devait consister en deux opérations calorimétriques, faites au même instant, l'une sur le corps, l'autre sur le platine, cette dernière étant destinée à faire connaître la température. Mais il fallait, pour réussir ainsi, que le corps et le platine eussent bien la même température au sortir de l'enceinte chaude, qu'ils conservassent des températures égales jusqu'au moment de leur entrée dans les calorimètres et qu'il n'y eût aucune perte pendant leur immersion dans l'eau. Voyons avec quelque détail comment ces diverses conditions ont pu être remplies.

CHAPITRE I.

DISPOSITIONS RELATIVES A L'ÉCHAUFFEMENT DES CORPS.

§ I. — *Protection des corps par des enveloppes de platine.*

Il importait, avant tout, de soustraire les corps à l'action oxydante des gaz du fourneau et de l'eau des calorimètres, afin de les rendre aussi inaltérables pendant toute une série d'opérations que le platine lui-même. J'y suis parvenu en les renfermant dans des enveloppes de platine. J'avais d'abord essayé de les revêtir d'un dépôt de

platine par voie électrolytique, mais ce dépôt ne résiste pas au feu : la mince couche de platine qui le constitue est très vite attaquée par le cuivre qu'on est obligé de lui donner comme support. Une boîte en platine fermée par un couvercle rodé avec soin ne constitue pas non plus une enveloppe convenable. Elle peut être imperméable à l'eau à froid, mais elle ne l'est pas après avoir été chauffée, car l'abaissement de sa température détermine un vide partiel à l'intérieur, et l'eau s'y précipite, poussée par l'excès de pression extérieure. Le seul moyen d'avoir une enveloppe hermétiquement close est de souder au platine le couvercle et la boîte. A cet effet, le corps de la boîte est cylindrique ; le couvercle, d'un diamètre extérieur égal au diamètre intérieur de la boîte, a la forme d'un godet, cylindrique aussi, qu'on enfonce, l'ouverture tournée dans le même sens que celle de la boîte, jusqu'à ce que son bord coïncide avec celui de la boîte. En promenant alors sur les deux bords confondus le dard du chalumeau, on les soude l'un à l'autre. Grâce à cette disposition, les points où se fait la soudure sont assez éloignés du corps enfermé dans l'enveloppe pour que ce dernier ne soit ni échauffé d'une manière excessive ni oxydé par la flamme du chalumeau. On s'assure d'ailleurs, en pesant le système du corps et de l'enveloppe, avant et après la soudure, qu'il ne s'est produit, dans cette opération, aucune augmentation de poids. Il y a quelquefois une légère variation de poids, mais c'est une diminution provenant d'une projection de quelques parcelles de platine fondu. Observons qu'après la soudure il ne se trouve, à l'intérieur de l'enveloppe, qu'une quantité d'air insignifiante ; car le corps en remplit presque entièrement la capacité, et l'espace qui reste est occupé, au moment où s'achève la soudure, par de l'air porté à une très haute température et, par conséquent, très raréfié. Après une série d'expériences, l'enveloppe contracte avec le corps une adhérence très

grande, de telle sorte qu'on ne peut en sortir le corps sans la déchirer. Il faut donc, pour chaque corps, avoir une enveloppe nouvelle. Il est absolument indispensable que la feuille de platine employée à façonner les enveloppes soit faite avec du platine préalablement fondu. Le platine du commerce est souvent obtenu en comprimant de la mousse de platine fortement chauffée. Il m'a été impossible de souder mes premières enveloppes, parce qu'elles étaient faites avec ce platine aggloméré dont la texture est très mauvaise (1).

§ II. — *Récipients propres à contenir les métaux fondus.*

On ne peut mettre directement en contact avec le platine que les métaux qui, tels que le fer, le nickel, le cobalt, sont sans action sur lui et ne doivent pas être fondus dans le cours des expériences. Pour les autres, tels que l'argent, le cuivre, l'étain, il est nécessaire d'employer une enveloppe intermédiaire. J'ai d'abord essayé de me servir pour cela de boîtes en fer façonnées au tour dans une barre de ce métal; mais, avec l'étain et le cuivre, une grave difficulté s'est présentée. Les boîtes étaient perméables, au rouge, à ces métaux, qui, venant se répandre sur leur surface extérieure, attaquaient et perçaient l'enveloppe de platine. Ce passage des métaux à l'extérieur des boîtes ne tenait pas à la faible épaisseur ($0^{mm},4$) de ces dernières : il se produisait tout aussi bien quand on employait des boîtes de 3 ou 4^{mm} d'épaisseur. Du cuivre a même traversé les parois, épaisses de 6^{mm}, d'un tube de fer qui avait été fermé en soudant le fer à lui-même aux extrémités; d'où il résultait que c'était par une infiltra-

(1) La hauteur et le diamètre de mes enveloppes ont varié, suivant les échantillons des corps, de 20 à 25^{mm}; mais l'épaisseur que j'ai trouvée la plus convenable et que je leur ai toujours donnée a été de $0^{mm},18$.

tion à travers la masse du fer que se faisait le passage des métaux et non pas une simple expansion au-dessus des bords dans les interstices qui pouvaient exister entre la boîte et son couvercle. J'aurais, par suite, dû renoncer à entreprendre l'étude du cuivre et de l'étain s'il ne s'était pas trouvé qu'il suffisait, pour faire disparaître cette difficulté, de faire les boîtes en tôle emboutie; mais alors j'ai pu constater que ces métaux, à partir d'une certaine température, contractent avec le fer des combinaisons qui altèrent complètement les résultats. J'ai dû finalement, pour les températures très élevées, employer des boîtes en charbon de cornue, avec lesquelles tous ces inconvénients disparaissent. L'argent seul a pu être étudié dans le fer à toutes les températures.

§ III. — *Échauffement des corps.*

On serait bien vite rebuté par des longueurs, des incertitudes, des accidents de toutes sortes, si l'on en était réduit, pour entreprendre ces recherches, aux anciens modes de production des hautes températures. Il existe heureusement des appareils de chauffage propres, commodes, obéissant promptement et sûrement à la direction de l'opérateur : ce sont les fours à gaz. Ces appareils ne donnent pas d'eux-mêmes un champ calorifique uniforme; ils offrent toutefois d'autant plus de garantie de régularité que leur masse est plus considérable. Aussi ai-je fait usage d'un four Perrot, d'un des plus grands modèles [1], en disposant dans la partie centrale une enceinte formée d'un épais creuset en terre réfractaire. Théoriquement, c'est-à-dire si les cloisons extérieures restaient bien cylindriques et conservaient partout la même distance; si,

---

[1] Modèle n° 2. En voici les dimensions principales : hauteur, 38^{cm}; diamètre intérieur, 25^{cm}; épaisseur des parois, 7^{cm}; diamètre de la cloison intérieure, 20^{cm}.

d'autre part, chacun des becs du brûleur consommait la même quantité de gaz et le même volume d'air, le tirage se ferait partout également et la température serait la même en tous les points de l'enceinte. Pratiquement, il n'en est pas ainsi. Par suite de l'irrégularité de la dilatation et du retrait de la terre réfractaire, les cloisons se déforment et se fendent. L'espace réservé au retour de la flamme devient inégal, la combustion et le tirage cessent d'être uniformes, et il n'est pas impossible qu'il se produise des différences de température de 30° ou 40° entre les deux extrémités d'un diamètre de l'enceinte.

C'est en disposant à volonté de la température en un point quelconque de l'enceinte qu'il fallait chercher à faire disparaître ces irrégularités. A cet effet, j'ai adapté à chacun des becs du brûleur un robinet, à l'aide duquel le débit du gaz peut être convenablement réglé. En activant la combustion dans certains becs, en la modérant dans d'autres, on parvient à obtenir dans l'intérieur de l'enceinte une température uniforme. Il faut pour cela procéder à d'assez longs tâtonnements. Lorsque l'enceinte est portée au rouge, pourvu que son éclat ne soit pas trop vif, ces tâtonnements sont notablement abrégés, car on arrive à saisir par des différences de nuances d'assez faibles différences de températures.

Pour déterminer d'une manière précise, après ce réglage à l'estime, l'état du champ calorifique, il suffit de mettre à la place réservée au corps, c'est-à-dire à côté de la masse de platine destinée à faire connaître la température, une autre masse de platine, et d'effectuer une double opération calorimétrique, comme s'il s'agissait de faire l'étude d'un corps étranger. Si les deux expériences donnent des résultats identiques, il est certain que les deux masses de platine avaient à leur entrée dans les calorimètres des températures égales. Mais, relativement à leur état antérieur, deux hypothèses se présentent : ou

bien les deux masses avaient à leur sortie du fourneau des températures différentes et se sont trouvées amenées ensuite à des températures égales par des pertes inégales éprouvées pendant le transport; ou bien elles avaient des températures égales et cette égalité s'est maintenue, grâce à une parfaite égalité dans les pertes. Le doute ne peut être levé que par une deuxième expérience, faite en intervertissant simplement la position des deux masses dans le fourneau, sans rien changer aux autres conditions des expériences. Si l'on se trouve dans le premier cas, l'inégalité des pertes, au lieu de corriger l'inégalité des températures, a cette fois pour effet de l'exagérer, et l'on en est averti par une différence dans les résultats. Dans le second cas, il n'y a rien de changé; c'est celui qu'on doit s'efforcer de réaliser. Pour montrer jusqu'à quel point on peut y parvenir, voici, d'après quelques-unes de ces expériences d'essai, un Tableau faisant connaître les quantités de chaleur abandonnées par 1^{gr} de platine, de part et d'autre, pour s'abaisser de la température que possédaient les deux masses à leur entrée dans le calorimètre jusqu'à une même température finale, telle que 0°.

TABLEAU I.

	q_0^T.		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	A GAUCHE culot de platine.	A DROITE sphère de platine.		
I.....	19,32	19,33	+0,01	$\frac{1}{1932}$
II.....	21,22	21,20	—0,02	$\frac{1}{1060}$
III.....	28,72	28,73	+0,01	$\frac{1}{2872}$
IV.....	35,98	36,06	+0,08	$\frac{1}{450}$
V.....	37,26	37,29	+0,03	$\frac{1}{1242}$

TABLEAU I *bis*.

	q_0^T.		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	A GAUCHE sphère de platine.	A DROITE culot de platine.		
I'.....	17,02	16,99	+0,03	$\frac{1}{566}$
II'.....	18,03	18,08	—0,05	$\frac{1}{361}$
III'.....	28,77	28,75	+0,02	$\frac{1}{1438}$
IV'.....	34,03	33,95	+0,08	$\frac{1}{425}$
V'.....	39,29	39,37	—0,08	$\frac{1}{491}$

L'accord est aussi satisfaisant que possible. On en doit conclure que la température était bien la même aux deux points de l'enceinte occupés par les corps.

Il est nécessaire de répéter de temps en temps cette épreuve; elle est indispensable, surtout lorsqu'on modifie le régime du fourneau pour passer à des températures notablement différentes de celles pour lesquelles a été fait un premier réglage. Une série d'expériences ne donne des résultats pouvant être acceptés avec une entière sécurité que lorsqu'on a constaté ainsi avant et après un bon réglage du fourneau. Tous les résultats qui seront rapportés plus loin offrent cette garantie.

En même temps qu'elles mettent en évidence l'uniformité du champ calorifique, les expériences croisées citées tout à l'heure témoignent de l'égalité des abaissements de température éprouvés par les corps pendant leur trajet jusqu'aux calorimètres. Lorsqu'on est assuré qu'une différence de température ne peut être occasionnée par le transport, une seule expérience suffit pour faire connaître l'état du champ calorifique. Voyons maintenant quelles sont les dispositions qui permettent de réaliser ainsi le transport dans les conditions les meilleures.

§ IV. — *Transport des corps du fourneau aux calorimètres.*

Après un temps de chauffe qui varie de une heure et demie à deux heures, les corps sont extraits du fourneau. L'enceinte auxiliaire que l'on transporte auprès des calorimètres est formée de trois parties. Un premier creuset, en chaux, est entouré étroitement par un creuset en terre réfractaire destiné à le consolider, et ce double creuset est placé à l'intérieur d'un creuset plus grand, en terre réfractaire, percé, à quelque distance de son bord, de deux trous diamétralement opposés, permettant de le saisir à l'aide de crochets en fer. Aux températures très élevées le platine s'attache aux parois ramollies des creusets ordinaires et s'unit à du silicium. C'est pour éviter ces deux très graves inconvénients que le creuset destiné à recevoir les corps a été fait en chaux, matière éminemment réfractaire, inaltérable et sans action sur le platine. Dans ce bloc de chaux sont creusées deux cavités cylindriques, symétriques par rapport à l'axe du bloc et communiquant entre elles. C'est au fond de ces sortes de puits que sont placés les corps. Ils reposent sur des trépieds en platine, de sorte que, quelle que soit leur forme, ils ne sont en communication avec le fond du creuset que par trois points. La perte par conductibilité est ainsi rendue insignifiante.

Pour soustraire les calorimètres à l'action perturbatrice du fourneau, on a dû en éloigner celui-ci à une distance d'environ 2^m (en outre plusieurs écrans sont interposés entre eux). En raison de cet éloignement du fourneau, il s'écoule environ trois secondes depuis le moment où le creuset sort de l'enceinte jusqu'à celui où les corps sont extraits de leurs cavités, pour être introduits dans les calorimètres. Pendant ce temps la perte par rayonnement doit être très faible, car les corps sont environnés de parois épaisses dont la température ne peut pas s'abaisser au-dessous de la leur d'une manière bien sensible. Les

cavités demeurent fermées par des disques de chaux que l'on n'écarte qu'au dernier moment, alors que les fils de platine servant à enlever les corps sont déjà saisis par les pinces. C'est le trajet dans l'air, du creuset aux calorimètres, qui paraît le plus à redouter. Mais il ne dure qu'une fraction de seconde ; en outre, de part et d'autre, la surface rayonnante est une surface de platine ; enfin les poids en eau des deux corps ne sont pas très différents. La perte doit donc être encore ici très faible et sensiblement la même pour les deux corps. Il n'est pas toujours possible de disposer du poids du corps à étudier, de façon à rendre son poids en eau voisin de celui du platine ; mais le succès, ainsi qu'on l'a vu plus haut, des expériences faites sur une sphère et un culot de platine, dont les poids en eau étaient très notablement différents, montre qu'on jouit, pour la réalisation de cette condition, d'une assez grande latitude.

A la température du blanc soudant, les trépieds de platine adhèrent aux corps qu'ils supportent et seraient emportés avec eux si des arrêts, formés par des fils de platine engagés dans la masse du creuset, n'étaient disposés au-dessus d'eux pour les retenir. Le choc qu'ils éprouvent au contact des arrêts suffit pour les détacher. Quelquefois cependant ils échappent à cet obstacle et sont introduits avec les corps dans les calorimètres. Il suffit d'en connaître le poids pour apprécier, dans ce cas, leur influence sur le résultat. Il n'en résulte pas d'erreur, ainsi qu'on peut le voir par les expériences IV′ et V′ du Tableau I, qui ont présenté cette particularité (1).

---

(1)

Poids du culot de platine.	Expériences.
gr	
124,203.....	I, I′, II, II′, III, III′, IV.
124,209.....	V, V′.
126,082 (trépied)..	IV′.

Poids de la sphère.	Expériences.
gr	
190,146.....	I, I′, II, II′, III, III′.
190,558.....	IV, V,
192,040 (trépied)..	IV′.
192,172 (trépied)..	IV′.

§ V. — *Dispositions spéciales pour les températures inférieures à 400°.*

Pour échauffer les corps à des températures comprises entre 100° et 400°, le four Perrot ne donnant pas un champ calorifique suffisamment uniforme, je me suis servi d'une étuve Wiesnegg. J'ai fait aussi quelques mesures à des températures inférieures à 100° en employant l'étuve de Regnault. Dans ce dernier cas seulement j'ai pris pour la température du corps à son entrée dans le calorimètre la température de l'étuve, donnée par un thermomètre à mercure. Pour en avoir le droit, j'ai fait en sorte que le corps se rendît de l'étuve au calorimètre dans une enceinte à une température très peu différente de celle de l'étuve. Un manchon cylindrique de $0^m,30$ de hauteur (hauteur de l'étuve), d'un diamètre à peine supérieur à celui du corps, et revêtu d'une épaisse enveloppe de feutre, accompagnait le corps dans son trajet. Un tampon d'ouate fermait ce manchon à sa partie supérieure, de sorte qu'il ne pouvait s'y établir de courant d'air. Le corps était suspendu par un fil au milieu de la hauteur du manchon; on le laissait tomber dans le calorimètre quand on avait approché la partie inférieure du manchon tout près de la surface de l'eau. Regnault amenait le calorimètre au-dessous de l'étuve. Il serait impossible d'opérer ainsi avec les calorimètres à enceintes Berthelot et les thermomètres à longue tige que l'on emploie maintenant. Je fais exactement l'inverse. C'est l'étuve que je transporte et amène au-dessus du calorimètre. Cette manœuvre est rapide et simple. Elle n'exige pas, comme celle qu'avait adoptée Regnault, l'intervention d'un aide. Les résultats de séries d'expériences ainsi faites prouvent, par leur concordance, que ce mode de préservation du corps contre le refroidissement est d'une grande efficacité.

CHAPITRE II.

MESURE DES TEMPÉRATURES PAR LA MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE.

La méthode thermométrique qui consiste à déduire une température de la quantité de chaleur abandonnée par un corps passant de cette température à une température plus basse connue est presque aussi ancienne que la calorimétrie; car la première idée en paraît due à Irwine. Berthollet ([1]) l'employa pour déterminer les températures auxquelles étaient portés, par les coups de balancier, les flaons métalliques à l'aide desquels il fit des recherches sur l'échauffement produit par la compression. Les températures ainsi mesurées étaient peu élevées. Suivant Biot ([2]), c'est également par la méthode calorimétrique que Coulomb déterminait les températures auxquelles était produite la trempe de ses barreaux aimantés. Dans le cours de recherches sur les quantités de chaleur produites par la combustion du charbon de bois, de la houille, du bois, de la tourbe, Clément et Desormes ([3]) ont fait des mesures comparatives de températures par le calorimètre, par la dilatation d'un métal, par le pyromètre de Wedgwood, afin d'établir un parallèle entre ces divers procédés. Voici des températures données dans ce Tableau comparatif comme déduites de la chaleur communiquée à l'eau :

Fer doux presque fondant....	2150°
Cuivre fondant.....	1257°

([1]) Berthollet, *Note sur divers objets* (*Mém. de Phys. et de Chim. de la Soc. d'Arcueil*, t. II, p. 441).

([2]) Biot, *Traité de Physique expérimentale et mathématique* (Paris, Deterville, 1816, t. IV, p. 697).

([3]) Guyton de Morveau, *Essai de pyrométrie* (*Mém. de l'Institut*, t. IX, 1808, p. 1; t. XII, 1811, p. 89). — Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 344.

Ces températures sont exprimées en degrés du thermomètre centigrade à mercure. On voit qu'elles sont notablement différentes des températures aujourd'hui admises. Il n'en saurait être autrement; car elles sont calculées dans l'hypothèse de la constance de la chaleur spécifique des corps. Nous savons que cette hypothèse est tout à fait inexacte, et qu'elle doit entraîner à des écarts d'autant plus grands que les températures à mesurer sont plus élevées. Delaroche ([1]) a le premier signalé cette cause d'erreur. Ce n'est pas sans scrupules qu'il emploie ce mode de calcul pour déterminer la température des lingots métalliques qu'il plaçait comme sources de chaleur au foyer d'un miroir, dans ses recherches sur la chaleur rayonnante : « Cette manière, dit-il, de déterminer les différentes températures auxquelles on amène un lingot métallique est assez exacte, pourvu qu'on prenne les précautions convenables. Elle présente cependant une cause d'erreur dont il est difficile d'apprécier la valeur. Il est possible que la chaleur spécifique du lingot augmente avec la température, et que par conséquent il abandonne à l'eau dans laquelle on le plonge, non seulement la quantité de chaleur qui lui aurait servi à élever sa température d'un nombre donné de degrés, mais encore celle qui a dû se combiner avec lui sous forme latente, dans cette augmentation de chaleur spécifique, et qui doit être d'autant plus considérable que la température à laquelle il a été amené est elle-même plus élevée. » C'est avec sa simplicité, mais aussi son imperfection primitive, que cette méthode est employée encore aujourd'hui d'une manière courante dans l'industrie. Pouillet a le mérite d'avoir, le premier, cherché à lui donner un caractère de rigoureuse exacti-

---

([1]) F. Delaroche, *Observations sur le calorique rayonnant* (*Journ. de Phys.*, t. LXXV, 1812, p. 201).

tude en poursuivant jusqu'aux très hautes températures l'étude de la chaleur spécifique du platine.

Dans l'application de cette méthode le platine s'impose en quelque sorte comme corps thermométrique. Il présente en effet, réunies, toutes les qualités désirables. Son très haut point de fusion permet de l'employer jusqu'aux degrés les plus élevés de l'échelle des températures, où d'ailleurs il peut être porté sans inconvénient, grâce à son inaltérabilité. Toutefois, eu égard à la faible valeur de sa chaleur spécifique ($C_0^{1200} = 0,0389$), il faut opérer sur une masse de métal un peu considérable (de 100^{gr} à 200^{gr}); mais, sa densité étant fort grande, une pareille masse n'occupe qu'un tout petit volume. Une sphère de platine de 200^{gr} n'ayant que 25^{mm} environ de diamètre constitue un pyromètre très avantageux, pouvant se loger dans des espaces incapables de recevoir le réservoir du plus petit des thermomètres à air.

La comparaison de ce pyromètre au thermomètre à air consiste dans l'étude calorimétrique du platine. Cette étude, faite d'abord par Pouillet, a été rectifiée par M. Violle. La formule représentant, d'après ces nouvelles expériences, la quantité de chaleur abandonnée par 1^{gr} de platine passant de la température t à la température de $0°$ est la suivante :

$$q_0^t = 0,0317\,t + 0,000006\,t^2.$$

C'est de cette formule que je me suis servi pour calculer les températures réalisées dans mes expériences.

Pour avoir une idée des divergences qui peuvent résulter de l'emploi de cette formule au lieu de l'ancienne, j'ai refait le calcul de quelques-unes des expériences citées par Weber dans son Mémoire sur la *Chaleur spécifique du carbone*. Des températures que ce physicien, en se servant de la formule de Pouillet, évalue à

540°, 727°, 896°,5, 1041°,1,

seraient, d'après la nouvelle formule, exprimées par les nombres

534°, 712°, 872°, 1007°,7,

respectivement inférieurs aux précédents de

6°, 15°, 24°,5, 33°,4.

La différence, on le voit, n'est pas négligeable. Mais, si, dans les recherches telles que celles de Weber et les miennes, l'interprétation des résultats, c'est-à-dire la désignation en degrés des températures observées, est sujette à être modifiée, les données immédiates, lorsque les expériences sont bien faites, ne perdent rien de leur valeur, et elles offrent elles-mêmes tous les éléments des rectifications futures.

Si, dans bien des cas, pour la détermination des températures, la méthode calorimétrique peut être employée avec avantage, elle paraît surtout bien appropriée aux recherches calorimétriques. C'est la température du corps au moment de son immersion dans l'eau du calorimètre qu'il importe de connaître. Or, aucune autre température n'a plus de chance de lui être égale que celle d'un morceau de platine qui sort en même temps que lui de la même enceinte, qui fait pour arriver au calorimètre le même trajet dans les mêmes circonstances et dans des conditions toutes favorables à l'égalité des pertes. Avec un autre mode d'estimation des températures, une erreur systématique commise soit dans la conduite de l'opération calorimétrique elle-même, soit dans le calcul des corrections, pèse tout entière sur le résultat. Ici au contraire elle se trouve corrigée, au moins en majeure partie, par une erreur toute pareille faite du côté du platine; de telle sorte que si, par exemple, la quantité de chaleur abandonnée par le corps est estimée un peu plus faible qu'elle ne devait l'être, la température est trouvée aussi un peu

plus basse, ce qui fait compensation. On s'explique ainsi pourquoi ces expériences donnent, presque toujours, des résultats d'une précision supérieure à celle qu'elles paraissent devoir atteindre au premier abord.

CHAPITRE III.

DÉTAIL DES OPÉRATIONS CALORIMÉTRIQUES.

§ I. — *Mesure des quantités d'eau employées.*

Au lieu de déterminer, par une pesée effectuée avant chaque expérience, la masse d'eau sur laquelle on opère, il est tout aussi exact et beaucoup plus commode, comme l'a indiqué Regnault ([1]), de la mesurer à l'aide d'un récipient jaugé à l'avance une fois pour toutes. Lorsqu'il est nécessaire de connaître la température du liquide avant son introduction dans le calorimètre, les seuls vases à employer sont des flacons, suivant la très juste recommandation de M. Berthelot ([2]). Mais, tel n'étant pas le cas de mes expériences, je me suis servi de ballons tubulés, qui présentent, entre autres avantages, celui de pouvoir se vider d'eux-mêmes dans un temps rigoureusement constant, ce qui assure au jaugeage plus de précision. Deux repères, tracés, l'un sur une partie rétrécie du col du ballon, l'autre sur la tubulure inférieure, limitent la quantité d'eau employée. La tubulure est divisée, au-dessous du repère, en deux parties, que réunit un petit tube de caoutchouc muni d'une pince de Mohr, jouant le rôle de robinet. En employant, comme je l'ai fait, deux ballons de capacités inégales, on peut avoir toute une série graduée de masses

---

([1]) Regnault, *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés;* premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 1; 1840).

([2]) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 171 et suiv.

d'eau parmi lesquelles on fait choix, dans chaque cas, de celle qui est susceptible de recevoir l'élévation de température la plus convenable, étant donnés le poids du corps sur lequel on opère et la température à laquelle on se propose de le porter ([1]).

Ce qui intervient dans le calcul des expériences, ce n'est pas uniquement le poids de l'eau fournie par le ballon, mais le produit du poids de cette eau par sa chaleur spécifique à la température qu'elle possède au moment où elle reçoit le corps. On peut admettre que cette chaleur spécifique est celle même que possède l'eau quelques minutes auparavant, alors que se fait le jaugeage, car la température ne varie dans l'intervalle que de quelques centièmes de degré. L'unité que j'ai adoptée dans mes mesures est la quantité de chaleur désignée quelquefois sous le nom de *petite calorie*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1^{gr} d'eau au voisinage de 0°. J'ai admis comme représentant la chaleur spécifique de l'eau à une température t la formule donnée par Regnault ([2])

$$\gamma_t = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

Le Tableau suivant donne, pour chacun de mes ballons, les poids d'eau qu'ils contiennent à différentes températures ([3]) et les produits de ces poids par les chaleurs spécifiques correspondantes.

([1]) A et B désignant les masses d'eau que fournissent les deux ballons séparément, on pourra réaliser, en les combinant, une masse d'eau représentée en général par $m\,A + n\,B$, m et n étant entiers. Je n'ai eu à employer que les combinaisons suivantes A (311.905), B (585,006), A + B (896,911), A + 2 B (1481,917).

([2]) Regnault, *Relation des expériences*, t. I, p. 729.

([3]) Quand on pèse de l'eau avec des poids en laiton, le poids corrigé s'obtient en augmentant le poids brut de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur.

TABLEAU II.

t.	p_t.	γ_t.	$p_t\gamma_t$.	EXCÈS sur la moyenne.	RAPPORT de l'excès à la moyenne.
		I. — *Ballon A.*			
14°,8	311gr,69	1,00065593	311gr,894	—0gr,011	$\frac{1}{28355}$
16,9	311,65	1,00093305	311,940	+0,035	$\frac{1}{8911}$
17,2	311,64	1,00095425	311,937	+0,032	$\frac{1}{9747}$
19,0	311,51	1,00108400	311,850	—0,055	$\frac{1}{5671}$
		Moyenne...	311,905		
		II. — *Ballon B.*			
14,8	584,62	1,00065593	385,003	—0,003	$\frac{1}{195001}$
15,6	584,60	1,00084302	585,090	+0,084	$\frac{1}{6964}$
16,9	584,47	1,00093305	585,015	+0,009	$\frac{1}{65001}$
17,2	584,44	1,00095425	585,000	—0,006	$\frac{1}{97500}$
19,0	584,29	1,00108400	584,923	—0,083	$\frac{1}{7048}$
		Moyenne...	585,006		

On voit que le produit $p_t\gamma_t$ est constant, conformément à la remarque de Regnault. En d'autres termes, chaque ballon fournit une masse de liquide dont le *poids en eau* demeure le même, quelle que soit la température, dans les limites pratiques des expériences, c'est-à-dire de 15° à 20°. Ce poids en eau est $311^{gr},905$ pour le premier ballon et $585^{gr},006$ pour le second.

§ II. — *Introduction des corps dans les calorimètres.*

Les conditions de l'introduction des corps dans les calorimètres doivent ê re différentes suivant que l'on opère à

des températures plus ou moins élevées. A 100°, par exemple, un corps peut être plongé rapidement dans l'eau sans en vaporiser une quantité appréciable; en tout cas, la vapeur, s'il s'en forme, est facilement condensée par l'eau avoisinante, et ainsi elle restitue la chaleur qui avait été employée à la produire. Si le corps a une température supérieure à 750°, il n'est pas mouillé au moment de son immersion, et, quand il est suffisamment refroidi pour que l'eau parvienne à son contact et se vaporise, il a eu le temps d'arriver au fond du calorimètre, au-dessous d'une colonne de liquide que les bulles de vapeur ne sauraient traverser. Mais, s'il est à une température comprise entre 300° et 700°, le corps détermine, non seulement à son entrée dans l'eau, mais encore pendant les premiers instants de son parcours au sein de ce liquide, la formation d'une quantité notable de vapeur qui, en raison de sa température élevée, échappe en partie à la condensation. Une partie de la quantité de chaleur cherchée devient, de la sorte, insaisissable. Toute mesure exacte serait par suite impossible si l'on ne parvenait à amener le corps au fond du calorimètre en lui interdisant tout contact avec l'eau.

Pour réaliser cette condition difficile, je dispose au milieu du calorimètre une petite boîte cylindrique dont le bord s'élève un peu au-dessus de la surface du liquide. Cette boîte peut être fermée à l'aide d'un couvercle en forme de godet qui peut s'y enfoncer de 3^{mm} ou 4^{mm}. Au centre de ce couvercle sont fixés, à la partie inférieure, un crochet, et à la partie supérieure une tige. Le crochet sert à saisir le corps, qui se trouve ainsi, d'un seul mouvement, transporté et enfermé dans la boîte. Comme cette dernière peut glisser à frottement doux le long de la petite colonne qui lui sert de support, on la pousse, à l'aide de la tige, au fond du calorimètre. Le couvercle adhère à la boîte assez pour que l'eau soit incapable de s'y introduire lorsque la pression intérieure est égale à la pression extérieure, mais pas assez cependant pour qu'elle ne puisse le faire avec le

secours d'un excès de pression. Cette dernière circonstance se présente une ou deux minutes environ après l'immersion, quand le refroidissement de la boîte a amené une diminution appréciable de la force élastique de l'air qui s'y trouve renfermé. Une petite goutte d'eau passe alors à l'intérieur de la boîte; la vapeur qu'elle donne en arrivant au contact du corps soulève un peu le couvercle, mais elle est bientôt condensée. Immédiatement après, le même phénomène recommence. L'adhérence entre la boîte et le couvercle étant devenue moins parfaite, la quantité d'eau qui passe est un peu plus grande. Après quelques alternatives de ce genre, il se produit à un moment donné une quantité de vapeur telle, que le couvercle est chassé. La boîte alors se remplit entièrement de liquide. L'air qu'elle contient et même des bulles de vapeur, la hauteur de l'eau au-dessus d'elle n'étant pas très grande, viendraient se perdre à la surface, emportant ainsi une partie de la chaleur qu'on cherche à mesurer si, immédiatement après l'immersion, on n'avait eu soin de placer au-dessus de la boîte un cône qui, à la façon d'une éprouvette, retient tout ce qui s'en dégage. Ce cône, s'étendant sur presque toute la section du calorimètre, constitue, dans la suite de l'expérience, un excellent agitateur.

On peut juger de l'efficacité de ce système et de l'importance des erreurs qu'il permet d'éviter, par les deux expériences suivantes, faites, l'une en employant les boîtes dans les deux calorimètres, l'autre en n'opérant ainsi que d'un côté seulement.

TABLEAU III.

Culot de platine.	Sphère.	Différence.
Cal	Cal	Cal
20,13	20,17	0,04
18,16	18,02	0,14

Avec l'ingénieuse boîte à joint hydraulique dont se servait Person ([1]), l'emploi d'un cône ne serait pas possible, à cause du cylindre constituant la partie supérieure de la boîte. On devrait attendre, avant d'admettre l'eau dans cette dernière, que la température du corps se fût suffisamment abaissée pour qu'on n'eût plus à craindre des pertes par vaporisation. Au lieu de s'effectuer en cinq ou six minutes, comme avec ma méthode, les expériences dureraient une demi-heure et même davantage, ce qui donnerait beaucoup trop d'importance à la correction du refroidissement.

§ III. — *Marche et calcul des expériences.*

Il est facile à présent de se faire une idée de la marche des expériences.

Lorsque les corps ont séjourné dans le fourneau un temps suffisant pour en prendre la température, on procède à l'installation des calorimètres. Ils sont placés dans deux enceintes contiguës, du système classique de M. Berthelot, entre lesquelles est un double vase en fer-blanc, destiné à les soustraire au rayonnement du creuset renfermant les corps. Ce vase contient de l'eau dans l'intervalle de ses deux parois; il reste en place un quart de minute à peine; par conséquent, quel que soit le degré d'incandescence du creuset, la protection des calorimètres est assurée d'une manière absolue.

En premier lieu, on fait, à cinq minutes d'intervalle, deux lectures de la température; cette observation préliminaire permet d'évaluer la variation de température qui

---

([1]) Person, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI (1847), p. 328.

a lieu pendant qu'on abandonne les calorimètres pour extraire les corps du fourneau. On a ainsi exactement la température au moment de l'immersion. Il faut calculer aussi les masses d'eau en présence desquelles les corps se trouvent à ce moment; pour cela, on fait subir aux quantités d'eau fournies par les ballons une correction calculée d'après la perte par évaporation en une minute et le temps écoulé depuis l'instant du remplissage.

L'immersion peut être exécutée des deux côtés à la fois par le même opérateur lorsque les corps doivent être plongés directement dans l'eau; mais elle est d'une difficulté supérieure et exige l'intervention d'un aide lorsque l'emploi des boîtes est nécessaire, l'espace dans lequel doit être transporté chaque corps étant alors singulièrement restreint. De quelque façon qu'elle ait lieu, la manœuvre de l'immersion demande un peu d'adresse et de célérité; elle constitue une des parties les plus délicates de ces expériences. Il arrive assez souvent qu'un corps touche, en passant, la paroi du creuset ou le bord du calorimètre, ou la tige qui supporte la boîte; cela suffit, eu égard à sa température élevée, pour lui faire perdre quelques degrés et compromettre le succès de l'expérience. Quelquefois le fil de platine soutenant l'un des corps se rompt au moment où l'on veut le saisir, et l'on n'évite pas toujours cet inconvénient en changeant de fil à chaque opération. Cette possibilité permanente d'accidents multiples explique le grand nombre d'expériences que nécessite l'étude d'un corps. Lorsque le fourneau est réglé pour une certaine température, on fait successivement au moins deux expériences à cette température, en intervertissant la position des corps dans l'enceinte. On a ainsi, pour tracer la courbe représentant les expériences, une série de groupes de points, qui en assurent la direction mieux que des points isolés.

C'est la détermination de la variation de température éprouvée par l'eau du calorimètre qui a l'influence la plus grande sur la précision de ces mesures. Aussi doit-elle être faite avec le plus grand soin. Je me suis servi pour cela d'excellents thermomètres construits par Baudin, sur lesquels un degré occupe environ $0^m,06$ et est divisé en 50 parties égales. On apprécie aisément le dixième de division, de sorte que l'erreur commise sur chaque lecture peut être de $\frac{1}{500}$ de degré, ce qui fait $\frac{1}{250}$ pour l'estimation du déplacement de la colonne de mercure sur chaque thermomètre. Dans le cas le plus défavorable, tout se passe comme si, l'un des excès observés étant exact, l'autre était affecté d'une erreur de $\frac{1}{100}$ de degré. L'erreur finale sur le résultat peut donc être de $\frac{1}{100n}$ de sa valeur, si n est le nombre de degrés de l'excès. On peut voir en examinant les séries d'expériences rapportées plus loin, que c'est bien là la limite inférieure de la précision obtenue. Dans bien des cas, les erreurs se compensent et la précision est beaucoup plus grande. J'ai fait varier le poids de l'eau, et, toutes les fois que cela m'a été possible, le poids des corps, de façon à rendre l'excès aussi grand que possible. Toutefois, lorsque l'expérience dure un certain temps, on n'a pas intérêt à réaliser des variations de température de plus de 6° ou 7°, parce que la correction de refroidissement prend alors trop d'importance et devient plus incertaine.

Voici, pour chacun des deux cas que nous avons distingués, les Tableaux complets des observations. Ils tiendront lieu, avec avantage, de plus longues explications. J'emprunte ces exemples aux expériences de réglage du fourneau et à l'étude du fer.

Premier cas. — La température des corps est supérieure à 750°; l'immersion se fait sans le secours des boîtes.

TABLEAU IV.

Calorimètre de gauche.

	Culot de platine.
Poids du culot	124gr,2077
Poids de l'eau	909gr,476

I. — *Expérience.*

Temps.		Températures.	
0m	Remplissage.		
7		21°,175	Réchauffement par minute, 0,006.
12		21,204	
13	Immersion.	21,210	
13.30s	Maximum.	25,024	Refroidissement par minute, 0,0088.
18.30s		24,98	

Calorimètre de droite.

	Sphère de platine.
Poids de la sphère	190gr,1462
Poids de l'eau	909gr,586

I. — *Expérience.*

Temps.		Températures.	
4m	Remplissage.		
7.30s		21°,155	Réchauffement par minute, 0,005.
12.30		21,18	
13	Immersion.	21,1825	
13.30	Maximum.	27,005	Refroidissement par minute, 0,025.
18.30		26,88	

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	21,13	Réchauffement par minute, 0,008.
5	21,169	

III. — *Calcul.*

Correction de refroidissement pour une demi-minute; température moyenne, 23°,12; correction, 0°,000.

Température	finale	25°,024
	initiale	21,210
Variation		3,814
Correction		00,000
		3,814
$q^{T}_{25,024}$		27,930 cal
$q^{25,024}_{0}$		0,797
q^{T}_{0}		18,727

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	21,125	Réchauffement par minute, 0,007.
5	21,160	

III. — *Calcul.*

Correction de refroidissement pour une demi-minute; température moyenne, 24°,09; correction, 0°,0042.

Température	finale	27°,005
	initiale	21,1825
Variation		5,8225
Correction		0,0042
		5,8267
$q^{T}_{27,005}$		27,873 cal
$q^{27,005}_{0}$		0,860
q^{T}_{0}		28,733

Deuxième cas. — La température des corps est inférieure à 750°; l'immersion se fait à l'aide des boîtes.

TABLEAU V.

Calorimètre de gauche.

		Fer. gr
Poids	du fer	36,3116
	de l'enveloppe	8,8881
	de l'eau	599,104

I. — *Expérience.*

Temps. m		Températures.	
0	Remplissage.		
5		14,467°	Réchauffement par minute, 0,033.
10		14,50	
11	Immersion.	14,5066	(Calor. découvert.)
12		15,80	(Calor. couvert.)
13		19,42	
14		20,34	
15		20,62	
16		20,72	
17		20,75	
18	Maximum.	20,76	
19		20,76	
20		20,75	Refroidissement par minute, 0,0133.
23		20,71	
26		20,67	Refroidissement par minute, 0,0133.

Calorimètre de droite.

		Platine. gr
Poids	du platine	144,3196
	de l'eau	599,012

I. — *Expérience.*

Temps. m		Températures.	
3	Remplissage.		
5.30		14,50	Réchauffement par minute, 0,01.
10.30		14,55	(Calor. découvert.)
11	Immersion.	14,555	(Calor. couvert.)
12.30		16,90	
13.30		19,81	
14.30		20,03	
15.30		20,07	
16.30	Maximum.	20,075	
17.30		20,06	Refroidissement par minute, 0,015.
22.30		19,98	

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	14,465	Variation de température, 0°,000.
5	14,465	(Calorimètre couvert.)

III. — *Calcul.*

Température	finale	20°,76
	initiale	14,506
Variation		6,2534

		Température moyenne.	
Correction.	1re minute	15°,15	0,0014
	2e »	17,61	0,0066
	3e »	19,88	0,0115
	4e »	20,48	0,0128
	5e »	20,67	0,0132
	6e »	20,735	0,0132
	7e »	20,755	0,0133
	8e »	20,76	0,0133
	9e »	20,755	0,0033
			6,3420

$q^{T}_{20,76}$	98,986
$q^{20,76}_{0}$	2,278
q^{T}_{0}	101,264

II. — *Expérience auxiliaire pour la correction de refroidissement.*

0	14,49	Variation de température, 0°,000.
5	14,49	(Calorimètre couvert.)

III. — *Calcul.*

Température	finale	20°,075
	initiale	14,555
Variation		5,520

		Température moyenne.	
Correction.	1re (1 min. et demie).	15°,72	0,0052
	2e minute	»	0,0105
	3e »	»	0,0145
	4e »	»	0,015
	5e »	»	0,015
			5,5802

$q^{T}_{20,075}$	23,161		
$q^{20,075}_{0}$	0,635		
q^{T}_{0}	23,796	T	666,6

La correction de refroidissement a été faite par la méthode de Pfaundler, c'est-à-dire en admettant la proportionnalité des pertes par minute aux excès moyens de la température du calorimètre sur la température de l'enceinte. En suivant la marche des thermomètres après l'expérience et en faisant ensuite, dans les mêmes conditions, une observation avec de l'eau à une température différente, on peut tracer la droite permettant de trouver graphiquement les pertes correspondant aux différentes minutes de l'expérience. Si l'on emploie une échelle assez grande, cette manière d'opérer est plus expéditive et tout aussi exacte qu'un calcul. On peut se convaincre que la correction était nécessaire et qu'elle a été bien faite, par l'accord qui existe entre des expériences où elle a pris des valeurs très différentes, telles que $0^{\circ},001$ et $0^{\circ},15$.

Après ce qui précède, les Tableaux qui vont être présentés dans la seconde Partie de ce Mémoire se comprendront sans difficulté. Ils renferment toutes les données essentielles des observations. On a vu, à propos de celles de Weber, tout l'intérêt qu'il y a à pouvoir, à un moment donné, reprendre le calcul de semblables expériences.

DEUXIÈME PARTIE.

De toutes les difficultés que présentait un travail comme celui-ci, la préparation et la purification des corps qui en devaient faire l'objet n'étaient pas les moins grandes. Heureusement pour cette partie de ma tâche, M. Debray, avec une obligeance et une libéralité dont je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance, a bien voulu mettre à ma disposition les ressources du laboratoire de Chimie de l'École Normale. Le platine et les autres métaux que j'ai employés ont été préparés dans ce laboratoire avec toute la science, l'habileté, les soins scrupuleux qui y sont en quelque sorte de tradition. Je ne saurais donner, de la pureté absolue de ces corps, une meilleure garantie.

Je suivrai pour l'exposition de mes recherches l'ordre même dans lequel je les ai effectuées, car elles ont présenté un enchaînement assez naturel.

CHAPITRE I.

PLATINE IRIDIÉ. — PLATINE PALLADIÉ.

Avant d'aborder les difficultés particulières que les métaux ordinaires devaient apporter avec eux dans ces expériences, en raison soit de leur fusibilité, soit de leur oxydabilité, j'ai étudié deux alliages : du platine iridié et du platine palladié, pour lesquels ces difficultés n'existaient pas, et sur lesquels je pouvais opérer en restant dans les conditions relativement simples des expériences faites sur le platine pour le réglage du fourneau. En dehors de leur importance comme exercices préparatoires, ces expériences préliminaires ne laissent pas que d'offrir par elles-mêmes assez d'intérêt pour mériter d'être rapportées ici.

I. *Platine iridié.* — Le platine iridié que j'ai examiné est l'alliage employé actuellement par le Bureau international des Poids et Mesures pour la confection des kilogrammes et des mètres étalons. Il contient exactement 10 pour 100 d'iridium.

Voici quelques-unes des nombreuses expériences dont il a été l'objet :

TABLEAU VI.

T	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	°	°	°	°	cal
490,5	124,2074	599,164	15,9065	19,28	3,3735	0,024	17,002
510,4	»	599,283	20,5518	24,072	3,5202	0,0031	17,736
556,3	124,2074	599,164	13,625	17,51	3,885	0,0413	19,495
893,1	124,2051	908,529	12,635	17,08	4,445	0,005	33,092
993,8	»	906,809	12,40	17,44	5,04	0,010	37,420
1020,5	»	906,809	13,32	18,52	5,20	0,010	38,620

TABLEAU VI *bis*.

T.	PLATINE IRIDIÉ.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T
	du plat. irid.	de l'eau.	initiale.	finale.			
0	gr	gr	0	0	0	0	cal
490,5	144,3198	599,014	15,9065	19,82	3,9135	0,0265	16,984
510,4	144,3124	599,347	20,55	24,641	4,091	0,0079	17,742
556,3	144,3198	599,014	13,2525	17,767	4,5125	0,0464	19,484
893,1	144,328	908,809	13,225	18,385	5,160	0,005	33,105
993,8	»	908,759	13,415	19,25	5,835	0,015	37,440
1020,5	»	908,759	14,195	20,21	6,015	0,010	38,570

On voit que cet alliage demande, pour être porté aux différentes températures, identiquement les mêmes quantités de chaleur que le platine pur. On a en effet :

TABLEAU VII.

T.	q_0^T.		Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Platine.	Platine iridié.		
0	cal	cal	cal	
490,5	17,002	16,984	+ 0,018	$\frac{1}{944}$
510,4	17,736	17,742	— 0,006	$\frac{1}{2956}$
556,3	19,495	19,484	+ 0,011	$\frac{1}{1771}$
893,1	33,092	33,105	— 0,013	$\frac{1}{2546}$
993,8	37,420	37,44	— 0,020	$\frac{1}{1871}$
1020,5	38,620	38,57	+ 0,050	$\frac{1}{771}$

Cela revient à dire que ce platine iridié se comporte comme un mélange de platine et d'iridium ; car M. Violle avait trouvé que la chaleur spécifique de l'iridium était égale à celle du platine. D'ailleurs, il a exactement la den-

sité (21,548) qu'on déduit par le calcul de celles du platine (21,46) et de l'iridium (22,38), en le considérant comme un mélange.

II. *Platine palladié.* — Cet alliage a été fait en fondant ensemble du platine et du palladium purs, dans la proportion de 0,12 environ de palladium pour 0,88 de platine. L'identité de propriétés des constituants, qui faisait de l'alliage précédent un cas très particulier, est loin d'exister dans celui-ci, car on a pour le palladium

$$q_0^t = 0,0582\,t + 0,000010\,t^2.$$

TABLEAU VIII.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
538°	gr 144,320	gr 597,214	0 12,06	0 16,32	0 4,26	0 0,064	cal 18,409
628	»	599,016	13,25	18,44	5,19	0,0358	22,274
809 9	124,2051	596,384	13,635	19,66	6,025	0,0122	29,611
1006,8	125,3193	908,799	13,15	18,30	5,15	0,01	37,999
1047,5	124,2051	»	12,112	17,47	5,358	0,005	39,793

TABLEAU VIII *bis*.

T.	PLATINE PALLADIÉ.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du plat. pall.	de l'eau.	initiale.	finale.			
528°	gr 97,7645	gr 595,574	0 12,635	0 15,825	0 3,20	0 0,0231	cal 20,20
628	97,7635	599,164	13,225	17,10	3,875	0,026	24,52
809,9	97,7645	596,414	12,20	17,435	5,235	0,009	32,61
1006,8	»	908,529	13,06	17,48	4,42	0,0083	41,77
1047,5	»	»	13,091	17,725	4,634	0,005	43,74

TABLEAU IX.

T.	q_0^T.		PLATINE PALLADIÉ		Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Platine.	Palladium.	observé.	calculé.		
528°	cal 18,409	cal 33,516	cal 20,20	cal 20,26	cal − 0,06	$\frac{1}{337}$
628	22,274	40,49	24,52	24,50	+ 0,02	$\frac{1}{1225}$
809,9	29,611	53,69	32,61	32,56	+ 0,05	$\frac{1}{651}$
1006,8	37,999	60,73	41,77	41,76	+ 0,01	$\frac{1}{4176}$
1047,5	39,793	71,94	43,74	43,73	+ 0,01	$\frac{1}{4373}$

Les résultats peuvent se calculer en considérant l'alliage comme un mélange contenant 0,1224 de palladium pour 0,8776 de platine. Si, admettant cette composition, on calcule la densité de l'alliage, on trouve $d = 19,602$, alors que la densité donnée par l'expérience est 19,7. La faible différence (0,098) que présentent ces deux résultats peut tenir à l'incertitude qui existe sur la densité du palladium.

CHAPITRE II.

FER.

De tous les métaux ordinaires, le fer est celui dont je devais entreprendre l'étude en premier lieu, car il m'avait paru la matière la plus propre à constituer les enveloppes destinées à renfermer tous les autres. Celui dont j'avais fait choix pour cela est connu dans le commerce sous le nom de *fer doux du Berry;* il est d'excellente qualité. L'analyse n'y a décelé ni manganèse, ni phosphore, et seulement des traces négligeables de carbone et de silicium. Il n'a présenté, dans les alternatives nombreuses d'échauffement et de refroidissement auxquelles il a été soumis, aucun phénomène de trempe. A une même température le résultat qu'il donnait était toujours le même, quels que fussent les états antérieurs par lesquels il avait passé.

Pour des valeurs de t comprises entre 0° et 660°, la quantité de chaleur q_0^t exigée par l'échauffement de 1^{gr} de ce métal suit une marche représentée assez bien, comme l'indiquent les Tableaux suivants, par la formule

$$(1) \quad q_0^t = 0,11012\,t + 0,00002533333\,t^2 + 0,0000000546666\,t^3.$$

TABLEAU X.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	°	°	°	°	cal
308,2	144,3196	599,020	13,9475	16,30	2,3525	0,0146	10,340
491,6	»	»	14,3375	18,28	3,9425	0,0213	17,030
535,5	124,2074	599,170	14,665	18,38	3,715	0,0404	18,699
576,7	»	599,143	14,956	19,00	4,044	0,0353	20,28
607,0	144,3196	599,012	13,9575	18,925	4,9675	0,0567	21,452
618,3	124,2074	599,164	14,2475	18,631	4,3835	0,0332	21,894
636,4	144,3196	599,016	14,93	20,155	5,225	000674	22,605
647,3	»	»	13,235	18,60	5,365	0,0425	23,033
655,2	124,2074	599,139	14,99	19,65	4,66	0,0503	23,345

TABLEAU X *bis*.

T.	FER.							
	Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
308,2	36,3116	8,8881	599,172	14,6375	16,935	2,2975	0,0271	37,82
491,6	»	»	»	14,275	18,401	4,126	0,0546	66,97
535,5	»	»	599,018	14,2075	18,817	4,6095	0,0607	74,67
576,7	»	»	599,048	14,1575	19,255	5,0975	0,0671	82,49
607,0	»	»	599,164	13,945	19,40	5,455	0,0864	88,46
618,3	»	»	599,014	14,705	20,295	5,590	0,0892	90,71
636,4	»	»	599,166	15,565	21,37	5,805	0,0995	94,40
647,3	»	»	»	14,050	20,015	5,965	0,1025	96,84
655,2	»	»	598,986	14,5425	20,62	6,0775	0,0964	98,54

TABLEAU XI.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
0	cal	cal	cal	
98,3....	11,11	11,12	—0,01	$\frac{1}{1112}$
308,2....	37,82	37,94	—0,12	$\frac{1}{315}$
491,6....	66,97	66,75	+0,22	$\frac{1}{304}$
535,5....	74,67	74,62	+0,05	$\frac{1}{1492}$
576,7....	82,49	82,42	+0,07	$\frac{1}{1178}$
607,0 ...	88,46	88,40	+0,06	$\frac{1}{1474}$
618,3....	90,71	90,69	+0,02	$\frac{1}{4535}$
636,4....	94,40	94,43	—0,03	$\frac{1}{3143}$
647,3....	96,84	96,72	+0,12	$\frac{1}{806}$
655,2....	98,54	98,40	+0,14	$\frac{1}{703}$

Entre 660° et 723° l'accroissement de q_0^t est beaucoup plus rapide. Cette quantité est alors représentée par la nouvelle formule

$$(2) \qquad q_0^t = 0,57803\,t - 0,00143.598\,t^2 + 0,000001195\,t^3.$$

TABLEAU XII.

T.	PLATINE. Poids du platine.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T.
0	gr	gr	0	0	0	0	cal
666,6	144,3196	599,012	14,555	20,075	5,520	0,0602	23,796
684,2	»	599,018	14,3725	20,06	5,6875	0,0616	24,498
698,6	»	»	14,3575	20,19	5,8325	0,0541	25,073
710,6	124,2074	911,334	15,675	19,052	3,377	0,0235	25,555

TABLEAU XII *bis*.

T.	FER.							
	Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du 1er.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
666,6°	36,3116 gr	8,8881 gr	599,164 gr	14,5066 °	20,76 °	6,2534 °	0,0886 °	101,26 cal
684,2	»	»	599,168	14,355	20,90	6,545	0,1001	106,10
698,6	»	»	599,170	14,92	21,705	6,785	0,119	110,33
710,6	»	»	911,434	14,455	19,10	4,645	0,0719	114,37

TABLEAU XIII.

T.	q_0^T		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	observé.	calculé.		
666,6.... °	101,26 cal	101,19 cal	+0,07 cal	$\frac{1}{1446}$
684,2....	106,10	106,01	+0,07	$\frac{1}{1178}$
698,6....	110,33	110,42	—0,09	$\frac{1}{1226}$
710,6....	114,37	114,43	—0,06	$\frac{1}{1907}$

De 723° à 1000° les quantités de chaleur suivent une marche très sensiblement linéaire. Elles sont représentées par la formule

$$q_0^t = 0,218t - 39. \tag{3}$$

Tableau XIV.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
730,2°	144,3196 gr	911,427 gr	1,54°	16,56°	4,02°	0,069°	26,346 cal
785,3	»	599,525	12,445	19,04	6,595	0,1439	28,595
801,4	124,2074	909,340	16,244	20,15	3,906	0.003	29,257
832,1	»	909,344	16,565	20,64	4,075	0,0057	30,529
956,3	124,205	909,550	12,11	16,92	4,81	0,005	35,795
1006,1	»	635,259	12,990	20,275	7,285	0,0125	37,966

Tableau XIV *bis*.

T.	FER.							
	Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
730,2°	36,5142 gr	5,5524 gr	911,347 gr	12,795°	17,56°	4,765°	0,1193°	119,90 cal
785,3	»	»	597,273	13,055	21,08	8,025	0,1698	132,11
801,4	24,1081	7,1184	909,235	16,205	19,927	3,722	0,050	135,99
832,1	»	»	909,231	16,415	20,418	3,923	0,0354	142,70
956,3	26,1375	8,2548	909,280	13,110	18,230	5,120	0,005	169,16
1006,1	24,9037	10,6947	908,522	14,05	19,317	5,267	0,0612	180,51

TABLEAU XV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
0	cal	cal	cal	
730,2....	119,90	120,18	—0,28	$\frac{1}{428}$
785,3....	132,11	132,19	—0,09	$\frac{1}{1468}$
801,4....	135,99	135,70	+0,29	$\frac{1}{458}$
832,1....	142,70	142,39	+0,31	$\frac{1}{459}$
956,3....	169,16	169,47	—0,31	$\frac{1}{546}$
1006,1....	180,51	180,33	+0,18	$\frac{1}{1002}$

On peut faire la remarque que la chaleur spécifique (0,218) du fer dans ce dernier intervalle de température est à peu près le double de la chaleur spécifique au voisinage de 0°, et que, si l'on voulait avoir la valeur 6 pour la chaleur atomique du métal en cet état, il faudrait prendre pour poids atomique le nombre 28 ($0,218 \times 28 = 6,104$), tandis qu'on est conduit à prendre 56 quand on fait usage, pour la détermination du poids atomique, de la chaleur spécifique à la température ordinaire.

Il ressort des résultats précédents que le fer éprouve, dans le voisinage de 700°, une modification caractérisée, comme le sont en général les changements d'état, par une absorption de chaleur extraordinairement rapide dans un intervalle de température peu considérable. Ainsi, de 666°,6 à 710°,6, dans un intervalle de 44°, q_0^t éprouve un accroissement ($13^{cal},24$) qui, au-dessous de 660°, aurait exigé pour se produire une variation de température de 80° ou 100°. Si la variation de q_0^t continuait, au delà de 660°, à être représentée par la formule (1), on aurait $q_0^{723} = 113,5$, tandis que l'expérience donne $q_0^{723} = 118,8$. La différence $5^{cal},3$ peut être prise pour la chaleur latente correspondant au changement d'état.

En effectuant sur le cuivre des mesures exactement dans

les mêmes conditions que sur le fer, j'ai constaté que la marche des quantités de chaleur ne présentait aucun changement d'allure dans cet intervalle de 660° à 723°, qui paraissait être pour le fer un intervalle critique. Le phénomène observé sur ce dernier métal ne tenait donc pas à quelque erreur d'expérience. L'existence d'un changement d'état devait par suite être admise; mais on pouvait se demander si cette modification affectait la substance même du métal ou uniquement sa structure.

Pour avoir une matière qui pût être considérée comme du fer pur, indépendamment de toute structure particulière, j'ai réduit par l'hydrogène, à la température du rouge vif, du sesquioxyde de fer pur. On obtient ainsi une mousse de fer tout à fait analogue comme consistance à la mousse de platine, et d'un beau gris blanc. En prenant des précautions minutieuses pour dessécher l'hydrogène et pour éliminer l'eau produite dans la réduction, on parvient à l'avoir tout à fait exempte d'oxyde de fer. D'ailleurs cette mousse ne retient pas la moindre trace d'hydrogène. On peut voir par le Tableau suivant qu'elle a donné des résultats identiques à ceux du fer du commerce.

TABLEAU XVI.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale			
°	gr	gr	°	°	°	°	cal
536,8	124,2074	599,166	17,478	21,20	3,722	0,0237	18,742
607,2	»	599,010	17,536	21,80	4,264	0,0415	21,459
660,9	»	599,160	16,6892	21,392	5,7028	0,0428	23,571
676,4	»	599,154	16,6056	21,45	4,8444	0,0281	24,185
703,2	»	599,014	17,384	22,448	5,064	0,0162	25,258
754,8	»	909,346	17,885	21,52	3,635	0,007	27,345
805,1	»	»	16,735	20,656	3,921	0,0066	29,409

TABLEAU XVI *bis*.

T.	FER EN MOUSSE.							
	Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale			
°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
536,8	17,5156	4,6318	599,012	17,521	19,796	2,275	»	75,18
607,2	»	»	599,162	18,182	20,852	2,670	0,020	88,81
660,9	18,1928	13,1197	599,008	16,277	19,722	3,445	0,0292	100,00
676.4	»	»	599,002	16,1842	19,767	3,5828	0,0261	103,99
703,2	17,5156	4,6318	599,166	17,314	20,706	3,392	0,0147	112,30
754,8	»	»	909,241	18,404	21,249	2,845	0,0069	125,63
805,1	18,1928	13,1197	»	16,615	19,709	3,094	0,006	136,33

TABLEAU XVII.

T.	q_0^T.		DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Fer en mousse.	Fer du Berry.		
536,8....	75,18	74,87	+0,31	$\frac{1}{242}$
607,2....	88,81	88,44	+0,37	$\frac{1}{239}$
660,9....	100,00	99,76	+0,24	$\frac{1}{416}$
676,4....	103,99	103,81	+0,18	$\frac{1}{577}$
703,2....	112,30	111,92	+0,38	$\frac{1}{295}$
754,7....	125,63	125,54	+0,09	$\frac{1}{1895}$
805,0....	136,33	136,51	—0,18	$\frac{1}{757}$

Ce n'est qu'après avoir été soumise à des réductions réitérées que cette mousse, qui donnait d'abord des résultats beaucoup trop élevés, est arrivée à se confondre avec le fer du Berry. Les écarts du début étaient dus à la présence de petites quantités d'oxyde. Il y a en effet une énorme différence entre les quantités de chaleur nécessaires pour porter à la même température le fer et l'oxyde de fer.

Ainsi, tandis que l'on a pour le fer $q_0^{756} = 125^{cal},80$, j'ai trouvé, pour le sesquioxyde, $q_0^{756} = 171^{cal},0$.

Quoique au-dessus de 1000° les enveloppes de platine se détériorent assez vite, et que l'étude du fer à ces températures élevées devienne par suite très difficile, j'ai réussi cependant à faire jusqu'à 1150° un certain nombre d'expériences.

TABLEAU XVIII.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
1056°,1	125gr,6335	908gr,794	12°,138	17°,605	5°,467	0° »	40cal,176
1056,8	124,205	908,764	12,60	18,005	5,405	0,0125	40,206
1083,7	»	»	12,19	17,76	5,57	0,1375	41,416
1115,2	»	908,794	13,131	18,891	5,76	»	42,814
1116,4	125,6735	909,588	20,844	26,645	5,801	0,0045	42,867
1135,3	124,205	908,764	12,35	18,17	5,82	0,015	43,267
1158,3	»	908,764	12,78	18,81	6,03	0,007	44,766

TABLEAU XVIII *bis*.

T.	FER.							
	Poids			Température.		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du fer.	de l'envel.	de l'eau.	initiale.	finale.			
1056°,1	24gr,9037	10gr,6947	908gr,524	13°,114	18°,62	5°,506	0° »	186cal,27
1056,8	35,1864	5,7074	908,494	12,68	19,975	7,295	0,1162	187,12
1083,7	23,1843	10,9584	»	13,45	18,78	5,330	0,0235	192,54
1115,2	24,9037	10,6947	908,524	12,285	18,16	5,875	»	198,54
1116,4	24,1081	7,1184	909,473	20,8265	26,35	5,5235	0,0056	199,06
1135,3	26,1375	8,2548	908,494	12,955	19,04	6,085	0,015	200,61
1158,3	35,1864	5,7074	908,494	12,863	21,00	8,137	0,0495	206,51

TABLEAU XIX.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
1056,1....	186,27	186,58	—0,31	$\frac{1}{601}$
1056,8....	187,12	186,72	+0,40	$\frac{1}{468}$
1083,7....	192,54	192,07	+0,47	$\frac{1}{409}$
1115,2....	198,54	198,34	+0,20	$\frac{1}{992}$
1116,4....	199,06	198,57	+0,49	$\frac{1}{406}$
1125,5....	200,61	200,34	+0,27	$\frac{1}{742}$
1158,3....	206,51	206,91	—0,40	$\frac{1}{517}$

La formule qui représente ces résultats est la suivante :

$$q_0^t = 0,19887\,t - 23,44. \tag{4}$$

La formule (3) donnerait des résultats trop forts de 4 à 6^{cal}. Cette différence est trop grande pour pouvoir être attribuée à une erreur d'expérience. Il semble qu'il doit y avoir un second changement d'état du fer entre 1000° et 1050°. Ce métal se trouverait donc de 700° à 1000° dans un état particulier compris entre deux autres, et tel que pour passer soit à l'état qui précède, soit à l'état suivant, il verrait sa chaleur spécifique diminuer. A l'appui de cette opinion, je rappellerai volontiers, d'une part les recherches curieuses de M. Moissan [1] sur les modifications allotropiques des oxydes de fer, d'autre part une observation de Tait [2], relative aux propriétés thermo-électriques de ce métal.

Deux températures jouent un grand rôle dans les expé-

[1] MOISSAN, *Sur les oxydes métalliques de la famille du fer* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 199).

[2] TAIT, *Nature*, 12 juin 1873. — *Annal. der Phys. und Chem.*, t. CLII, p. 427 (1874).

riences de M. Moissan pour marquer des limites passé lesquelles les oxydes de fer subissent des modifications profondes : ce sont précisément les températures de 700° (rouge sombre) et de 1000° (rouge blanc) que nous avons remarquées dans l'étude qui précède. L'oxyde magnétique (Fe^3O^4), préparé à basse température, a une densité égale à 4,86 ; il est attaquable par l'acide azotique concentré. Chauffé dans un gaz inerte au-dessus de 1000°, il se transforme, prend une densité plus grande (5,09) et devient inattaquable par les acides. Le premier oxyde, chauffé à l'air, au rouge sombre, se transforme en sesquioxyde ; le second n'éprouve aucune altération. Il existe de même deux variétés de protoxyde. Celui qui est préparé à basse température (au-dessous du rouge sombre) est pyrophorique. Chauffé dans un gaz inerte au-dessus de 1000°, il devient identique à celui qu'a fait connaître M. Debray ([1]), et cesse d'être pyrophorique. De semblables particularités avaient été remarquées depuis longtemps dans les propriétés du sesquioxyde. Le sesquioxyde obtenu par une calcination modérée d'un sel de fer à acide organique est magnétique ([2]) ; le sesquioxyde obtenu à haute température ne l'est pas. Le premier est soluble dans les acides étendus, le second ne l'est pas.

Lorsqu'on rapproche ces faits de ceux que nous avons rencontrés dans l'étude du fer, on ne peut manquer d'être frappé de leur connexion évidente, et il paraît assez naturel d'admettre que les changements d'état qu'éprouvent les oxydes dont il vient d'être question sont corrélatifs de ceux que manifeste le fer lui-même à l'état isolé. Ce métal ne se dépouillerait donc pas entièrement de ses propriétés particulières en entrant en combinaison ; il conserverait, jusque dans ses oxydes, la faculté de changer d'état,

---

([1]) Debray, *De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 108).

([2]) Malaguti, *Sur le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 35).

et c'est à lui que ces composés devraient leur allure singulière. Peut-être y aurait-il le plus grand intérêt, d'après ces quelques remarques, à faire toute une étude chimique du fer à différentes températures.

M. Thomson a découvert qu'au rouge sombre la chaleur spécifique d'électricité du fer devenait positive, de négative qu'elle était à la température ordinaire. Cela s'explique par le premier changement d'état que j'ai observé à 720° environ. Suivant M. Tait, cette même chaleur spécifique d'électricité resterait positive jusqu'au rouge blanc, puis changerait de nouveau de signe. Cette observation confirmerait l'existence du second changement d'état, que mes dernières expériences me paraissent indiquer.

Des particularités ont été rencontrées, au rouge sombre, dans l'étude de la plupart des propriétés du fer, telles que sa dilatation, sa résistance électrique, son pouvoir magnétique. Mais, avant d'entrer dans quelque développement sur ces points intéressants, il convient de faire l'étude du nickel et du cobalt, deux autres métaux magnétiques de la même famille, dans lesquels on peut s'attendre à trouver des particularités semblables.

CHAPITRE III.

NICKEL, COBALT.

L'étude de ces deux métaux a été faite en même temps et de la même manière. On les a obtenus sous forme de mousse en réduisant par l'hydrogène le résidu de la calcination des oxalates purs. Cette mousse fortement comprimée et rendue ainsi très conductrice a été enfermée dans des enveloppes de platine de la forme ordinaire. Pour le nickel, outre un cylindre de mousse, j'ai pu avoir un culot de métal fondu qui m'a servi dans les expériences faites à des températures inférieures à 360°.

Voici les résultats obtenus :

I. — NICKEL.

Tableau XX.

Platine. Poids du platine.	Platine. Poids de l'eau.	Platine. Température initiale.	Platine. Température finale.	Platine. Différ.	Platine. Correct.	Platine. q_0^T.	T.	Nickel. Poids du nickel.	Nickel. Poids de l'env.	Nickel. Poids de l'eau.	Nickel. Température initiale.	Nickel. Température finale.	Nickel. Différ.	Nickel. Correct	Nickel. q_0^T.
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
190,1461	599,275	21,684	23,674	1,990	0,0019	7,019	212,7	42,877	3,647	597,52	21,687	23,273	1,586	0,002	24,08
144,3124	599,281	18,5842	20,351	1,7668	0,0257	7,878	238	42,8581	3,568	599,347	18,5978	20,491	1,8932	0,032	27,60
»	599,283	19,165	21,06	1,895	0,0089	8.503	255,9	»	»	»	19,195	21,23	2,035	0,0055	30,05
190,1461	599,277	21,7147	24,32	2,6053	0,004	8,998	270	»	»	599,341	21,714	23,859	2,145	0,0119	31,67
»	599,285	21,426	24,36	2,934	0,008	10,048	300	42,877	3,647	599,349	21,421	23,885	2,464	0,0257	35,89
187,6112	599,279	20,8714	23,882	3,0106	0,0004	10,378	309,3	42,860	3,567	599,343	20,9406	23,48	2,5394	0,0094	37,13
190,1461	599,285	22,2975	25,32	3,0225	0,016	10,383	309,4	42,877	3,647	599,349	22,296	24,815	2,519	0,0063	37,18
187,6112	599,269	20,7224	24,02	3,2976	0,0027	11,307	335,5	42,8581	3,568	599,353	20,696	23,529	2,833	0,015	41,10
124,2075	599,339	20,525	23,662	3,137	0,0078	15,853	460	28,0084	13,0063	599,273	20,4975	23,472	2,9745	0,0043	59,09
»	599,283	20,7075	23,89	3,1825	0,0087	16,158	468,2	»	»	599,347	20,690	23,72	3,030	0,0085	60,45
»	599,285	20,712	24,418	3,706	0,0159	18,735	536,6	»	»	599,221	20,739	24,226	3,487	0,0203	69,33
»	599,223	20,955	24,728	3,773	0,0169	19,071	545,4	»	»	599,285	20,9526	24,51	3,5574	0,0239	70,80
»	599,275	20,777	25,14	4,363	0,014	21,919	619	»	»	599,345	20,7562	24,856	4,0998	0,0228	81,11
»	599,341	20,276	25,034	4,758	0,0053	23,782	666,2	»	»	599,277	20,2925	24,735	4,4425	0,0111	87,31
»	599,341	21,0512	26,428	5,3768	0,0251	26,920	744,3	»	»	599,279	21,0466	26,055	5,0084	0,0552	99,07
»	909,586	21,183	25,895	4,712	0,0035	35,357	946	»	»	909,476	21,16	25,56	4,40	0,0198	130,26
»	909,472	19,4796	24,846	5,3664	0,006	40,129	1055,1	»	»	909,582	19,4794	24,50	5,0206	0,0369	148,64

II. — COBALT.

Tableau XXI.

PLATINE.							T.	COBALT.							
Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.		Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.					du cobalt.	de l'env.	de l'eau.	initiale.	finale.			
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
124,2077	599,295	20,357	23,64	3,283	0,0114	16,648	481,4	25,804	11,3902	599,219	20,356	23,092	2,736	—0,010	58,73
»	599,289	20,143	23,445	3,302	0,002	16,668	481,9	»	»	599,225	20,2046	22,954	2,7494	—0,0162	58,87
»	599,273	20,325	24,096	3,771	0,0205	19,060	545,2	»	»	599,211	20,3254	23,48	3,1546	0,0303	68,36
»	599,341	21,377	25,182	3,805	0,0132	19,226	549,4	»	»	599,283	21,4692	24,649	3,1798	0,0111	68,58
»	599,279	20,7714	25,131	4,3596	0,0179	21,921	619	»	»	599,343	20,7614	24,46	3,6986	0,0149	79,51
»	599,343	20,3814	24,755	4,3736	0,0166	21,972	620,3	»	»	599,279	20,3966	24,08	3,6834	0,029	79,41
»	599,281	21,2162	25,711	4,4948	0,0238	22,620	636,9	»	»	599,345	21,2010	25,037	3,836	0,0075	82,29
»	599,343	20,8092	25,383	4,5738	0,0118	22,935	644,8	»	»	599,279	20,8494	24,722	3,8726	0,0259	83,38
»	599,345	21,7524	26,745	4,9926	0,0265	25,071	698,5	»	»	599,281	21,7432	26,023	4,2798	0,0433	92,54
»	599,339	21,7086	26,777	5,0684	0,0289	25,449	708,0	»	»	599,275	21,7299	26,097	4,3671	0,027	93,96
»	599,275	22,118	27,316	5,198	0,0477	26,179	726,1	»	»	599,339	22,1532	26,67	4,5168	0,0321	97,3
»	599,279	22,1156	27,57	5,4544	0,0472	27,422	756,7	»	»	599,343	22,1283	26,88	4,7517	0,0472	102,66
»	909,586	21,132	25,026	3,894	0,0005	29,317	802,9	»	»	597,113	21,012	26,194	5,182	0,0391	111,01
»	909,588	21,4025	25,381	3,9785	0,0023	29,960	818,4	»	»	597,115	21,337	26,58	5,243	0,1161	113,98
»	909,472	20,6066	25,001	4,395	0,0005	32,981	890,5	»	»	909,582	20,5635	24,426	3,8625	0,0809	127,37
»	909,478	21,5175	26,08	4,5625	0,001	34,246	920,1	»	»	909,590	21,4905	25,54	4,0495	0,0681	133,08
»	909,474	21,465	26,132	4,667	0,0012	35,014	938,0	»	»	597,149	21,4098	27,689	6,2792	0,0152	136,69
»	909,574	21,1523	25,838	4,6857	0,0033	35,161	941,4	»	»	909,464	21,18	25,383	4,203	0,0414	137,12
»	909,582	19,526	24,32	4,794	0,008	35,94	961,0	»	12,883	909,470	19,4856	23,879	4,3934	0,0592	141,58
»	909,474	19,6631	25,362	5,6989	0,008	42,594	1110,4	»	»	909,584	19,6423	24,898	5,2557	0,1572	172,57
»	909,582	18,3693	24,43	6,0607	0,0042	45,192	1167,8	»	»	909,472	18,3264	24,004	5,6776	0,0893	183,61

La ligne représentative des résultats relatifs au nickel présente à peu près la même allure que celle du fer. De 0° à 230° environ la quantité q_0^t est représentée par la formule suivante :

$$(5) \qquad q_0^t = 0,10836\,t + 0,00002233\,t^2.$$

TABLEAU XXII.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
98°,2....	cal 10,86	cal 10,855	cal +0,005	$\frac{1}{2171}$
212,7....	24,08	24,06	+0,020	$\frac{1}{1203}$

De 230° à 400° environ les quantités de chaleur croissent d'une manière beaucoup plus rapide, ainsi que l'indique la nouvelle formule

$$(6) \qquad q_0^t = 0,183493\,t - 0,000282\,t^2 + 0,0000046666\,t^3.$$

TABLEAU XXIII.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
238°.....	cal 27,60	cal 27,59	cal +0,01	$\frac{1}{2760}$
255,9....	30,05	29,91	+0,14	$\frac{1}{214}$
270.....	31,67	31,77	—0,10	$\frac{1}{317}$
300.....	35,89	35,87	+0,02	$\frac{1}{1794}$
309,3....	37,13	37,18	—0,05	$\frac{1}{743}$
309,4....	37,18	37,20	—0,01	$\frac{1}{3720}$
335,5....	41,10	41,04	+0,06	$\frac{1}{684}$

Au-dessus de 400°, q_0^t prend des valeurs plus lentement croissantes et représentées par une formule plus simple :

$$(7) \qquad q_0^t = 6,55 + 0,099\,t + 0,00003375\,t^2.$$

TABLEAU XXIV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
460°	59,09 cal	59,23 cal	−0,14 cal	$\frac{1}{422}$
468,2	60,45	60,30	+0,15	$\frac{1}{402}$
536,6	69,33	69,39	−0,06	$\frac{1}{1156}$
545,4	70,80	70,58	+0,22	$\frac{1}{321}$
619	81,11	80,76	+0,35	$\frac{1}{231}$
666,2	87,31	87,48	−0,17	$\frac{1}{514}$
744,3	99,07	98,93	+0,14	$\frac{1}{707}$
946	130,26	130,40	−0,14	$\frac{1}{930}$
1055,1	148,64	148,57	+0,07	$\frac{1}{2123}$

La ligne du cobalt, d'abord inférieure à celle du nickel, la coupe vers 690° environ, pour s'élever ensuite notablement au-dessus. Elle présente, elle aussi, un changement d'allure, mais vers 900° seulement.

On a donc de 0° à 890°

$$(8) \quad q_0^t = 0,10584\,t + 0,0000228667\,t^2 + 0,000000021942 7\,t^3.$$

TABLEAU XXV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
0	cal	cal	cal	
481,4....	58,73	58,70	+0,03	$\frac{1}{10957}$
481,9....	58,87	58,77	+0,10	$\frac{1}{588}$
545,2....	68,36	68,06	+0,30	$\frac{1}{227}$
549,4....	68,58	68,68	—0,10	$\frac{1}{686}$
619.....	79,51	79,48	+0,03	$\frac{1}{2649}$
620,3....	79,41	79,68	—0,27	$\frac{1}{294}$
636,9....	82,29	82,35	—0,06	$\frac{1}{1372}$
644,8....	83,38	83,63	—0,25	$\frac{1}{334}$
698,5....	92,54	92,56	—0,02	$\frac{1}{4627}$
708.....	93,96	94,18	—0,22	$\frac{1}{427}$
726,1....	97,30	97,30	0,0	»
756,7....	102,66	102,69	—0,03	$\frac{1}{3422}$
802,9....	111,01	111,08	—0,07	$\frac{1}{1587}$
818,4....	113,98	113,96	+0,02	$\frac{1}{5698}$

A partir de 900°, une formule à deux termes représente suffisamment bien les résultats :

$$q_0^t = 0,124\,t + 0,00004\,t^2 - 14,8. \tag{9}$$

TABLEAU XXVI.

T	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
0	cal	cal	cal	
890,5	127,37	127,34	+ 0,03	$\frac{1}{4265}$
920,1	133,08	133,15	— 0,07	$\frac{1}{1901}$
938	136,69	136,70	— 0,01	$\frac{1}{13670}$
941,4	137,12	137,38	— 0,26	$\frac{1}{527}$
961	141,58	141,30	+ 0,28	$\frac{1}{505}$
1110,4	172,57	172,02	+ 0,37	$\frac{1}{465}$
1167,8	183,61	184,56	— 0,95	$\frac{1}{193}$

Comme le fer, mais à des températures fort différentes, l'un au voisinage de 300° et l'autre vers 900°, le nickel et le cobalt éprouveraient donc des changements d'état. Cette modification, très nette pour le nickel, semble un peu moins accusée pour le cobalt. Ainsi l'on a pour le nickel $q_0^{400} = 51^{cal},55$, tandis que la formule (5) ne donnerait que $46^{cal},91$. La différence pouvant être prise pour la chaleur latente correspondant au changement d'état est $4^{cal},64$. Pour le cobalt, comme pour le fer, vers 1000°, la chaleur spécifique atomique devient à peu près la même qu'à 0°, si l'on prend pour poids atomique 29,5, c'est-à-dire la moitié du poids atomique ordinaire.

On trouve encore dans l'étude chimique de ces métaux certaines particularités en relation évidente avec ces changements d'état [1]. Les températures signalées par M. Moissan comme ayant une influence essentielle sur les phénomènes qu'il a étudiés sont précisément celles que je viens d'indiquer pour marquer différentes phases dans la variation des quantités de chaleur nécessaires à l'échauffement de ces métaux. Par exemple, si l'on maintient le protoxyde de nickel dans un courant d'hydrogène à une température qui ne dépasse pas 200°, la poudre ne change pas d'aspect, elle conserve sa couleur claire; mais, si l'on élève la température jusqu'à 230° ou 240°, elle noircit, la réaction se termine et l'on obtient le nickel métallique, nickel qui est pyrophorique. En distillant avec précaution l'amalgame de nickel, on n'obtient pas de nickel pyrophorique. Ainsi, tandis que le fer peut encore être pyrophorique lorsqu'on l'obtient à 440°, le nickel ne l'est déjà plus à 350°. Si l'on chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène le protoxyde de nickel à des températures comprises entre 350° et 440°, il se suroxyde, donne une poudre noire dont la composition varie d'après la température à laquelle elle a été portée. Si l'on dépasse cette température de 440°,

---

(1) Moissan, *loc. cit.*

le peroxyde sera décomposé vers 600° et ramené à l'état de protoxyde (1).

Pour le cobalt, comme pour le nickel, l'oxyde stable à haute température est le protoxyde. Si l'on porte un oxyde de cobalt à la température de fusion de l'argent, on obtient l'oxyde Co^3O^4; si on le calcine fortement au moyen de chalumeau, on obtient le protoxyde CoO.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DES CHANGEMENTS D'ÉTAT DU FER, DU NICKEL ET DU COBALT SUR LEURS DIVERSES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Un assez grand nombre d'observations pouvaient faire pressentir le changement d'état qui s'opère dans le fer à la température du rouge sombre, et, maintenant que son existence est démontrée, elles en reçoivent à la fois un éclaircissement et une confirmation.

I. *Dilatation.* — Voici d'abord une expérience de M. Gore (2). Un fil de fer est fixé à l'une de ses extrémités et est relié par l'autre à une aiguille destinée à en mettre en évidence les variations de longueur. Un léger ressort le maintient tendu horizontalement. Le fil est porté au rouge vif par un courant électrique ou à l'aide d'une rampe à gaz, puis on le laisse se refroidir. Tout d'abord, l'index revient en arrière, dans le sens correspondant au rétrécissement du fil; mais, à un certain moment, alors que la température est descendue au rouge sombre, il fait une brusque excursion dans le sens opposé. Cette élongation momentanée du fil se produisant dans le cours de la contraction est bien un phénomène particulier au fer et se produisant à une température déterminée. On n'observe rien de semblable avec des fils d'autres métaux.

M. Barrett (3) ayant répété cette expérience en rem-

(1) Moissan, *loc. cit., passim.*

(2) Gore, *Proceed. of the Roy. Soc.*, Jan. 28 (1869); — *Philos. Mag.*, July 1869.

(3) Barrett, *Philos. Mag.*, (4), t. XLVI (1873), p. 472.

plaçant l'aiguille par un miroir, qui constitue un index d'une bien plus grande délicatesse, a pu observer pendant l'échauffement un phénomène inverse, c'est-à-dire un raccourcissement momentané survenant dans le cours de l'allongement du fil.

Ce physicien a observé également, en opérant dans l'obscurité, un soudain accroissement de l'éclat du fil à ce moment critique. On voit se propager d'un bout du fil à l'autre un redoublement d'incandescence. Si, pour faire l'expérience, on enferme le fil dans un manchon de verre muni d'un tube plongeant dans l'eau, on voit, pendant le refroidissement du fil, le liquide remonter d'abord dans le tube, puis s'arrêter et même redescendre ensuite pour reprendre enfin sa marche ascensionnelle. Il y a donc, au moment critique, une augmentation de la force élastique de l'air contenu dans l'appareil, accusant dans le fil un dégagement de chaleur. Nous avons vu, en effet, que le changement d'état du fer nécessitait la mise en jeu d'une quantité notable de chaleur.

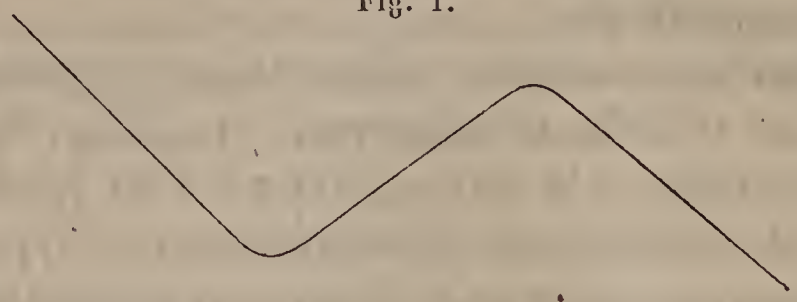
II. *Propriétés électriques.* — Dans le cours de ses recherches thermo-électriques, M. Tait [1] a rencontré des couples possédant plusieurs points neutres. Les courbes représentant la marche de ces couples étaient formées de plusieurs portions de paraboles. Or tous les couples présentant cette anomalie comprenaient le fer parmi leurs éléments. Il était assez naturel de penser, et M. Tait l'a démontré, que c'était à ce métal qu'ils devaient leur allure singulière. L'explication des phénomènes présentés par ces couples se trouve dans le changement de signe de la chaleur spécifique d'électricité du fer. Au lieu d'être représenté par une ligne droite unique, le pouvoir thermo-électrique de ce métal par rapport au plomb, par exemple, est représenté par une ligne brisée (*fig.* 1), les changements de direction de cette ligne ayant lieu aux températures où s'opèrent des changements d'état.

---

(1) Tait, *Trans. roy. Soc. Edinb.*, t. XXVII, Ire Partie, p. 125; 1872-73.

Le nickel, en raison des changements d'état auxquels il est aussi sujet, se comporte tout à fait de la même façon, mais à des températures plus basses (de 200° à 400°).

Fig. 1.



De l'existence de deux points neutres au moins dans les couples formés avec le fer ou le nickel résultent, ainsi que le fait remarquer M. Tait [1], quelques conséquences curieuses. Par exemple, supposons que les deux soudures d'un tel couple soient respectivement aux températures de deux points neutres, on a alors un courant thermo-électrique dû uniquement aux chaleurs spécifiques d'électricité des deux métaux, puisque aucun dégagement ou aucune absorption de chaleur n'a lieu dans les soudures. Supposons en outre, ce qui est à peu près le cas d'un des alliages étudiés par M. Tait, que la chaleur spécifique d'électricité du métal associé au fer soit nulle, on aurait alors un courant se produisant sans dégagement ou absorption de chaleur dans les soudures non plus que dans l'un des métaux, mais grâce à un dégagement de chaleur dans une portion du deuxième métal et à une absorption dans l'autre. « Ceci, ajoute M. Tait, suggère l'idée que le fer chauffé au delà d'une certaine température devient en quelque sorte un autre métal. Il est possible que cela soit en rapport avec le ferricum et le ferrosum des chimistes, avec les changements observés dans les propriétés magnétiques et la résistance électrique du fer. »

Un changement dans la résistance électrique du fer a été observé au rouge sombre par M. Macfarlane [2].

---

(1) Tait, *Ann. de Pogg.*, t. CLII, p. 443 (1873).

(2) Macfarlane, *Proceed. R. Soc. Edinb.*, t. VIII, p. 629 (1875).

III. *Propriétés magnétiques.* — On sait depuis longtemps que les propriétés magnétiques du fer, du nickel et du cobalt varient avec la température, et qu'il y a pour chacun de ces métaux une température à laquelle elles disparaissent. D'après M. Becquerel (1), cette température serait pour le fer celle du rouge sombre, pour le nickel 400°, pour le cobalt le rouge blanc. Faraday (2) indique pour le nickel 440° et Pouillet (3) 350°. Maintenant que l'étude calorimétrique de ces métaux est faite, la détermination précise de ces températures semble pouvoir se faire aisément. Il suffira de porter, auprès d'une aiguille aimantée très sensible, à une série de températures voisines de celles que les expériences des observateurs précédents ont fait connaître, de petites masses de fer, de nickel et de cobalt enfermées dans des enveloppes de platine. En les plongeant dans un calorimètre dès qu'elles donneront les premiers signes d'action sur l'aiguille, on déduira de la quantité de chaleur communiquée à l'eau la température qu'elles possédaient à cet instant.

Avant d'entreprendre cette étude avec tout le soin qu'elle comporte, j'ai fait quelques expériences d'essai d'où il résulte, ce qui était extrêmement probable, qu'il y a coïncidence entre la disparition des propriétés magnétiques des métaux en question et leurs changements d'état. Un rapprochement assez précis peut être fait dès maintenant pour le nickel, grâce aux recherches récentes de M. Berson (4). Il résulte de ces recherches que l'aimantation totale du nickel augmente jusque vers 220°, puis décroît pour devenir nulle vers 336°. Or on voit (*fig.* 2) que c'est précisément dans ce dernier intervalle de températures que s'effectue le changement d'état de ce métal.

---

(1) Becquerel, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX (1845), p. 1708.

(2) Faraday, *Philos. Mag.*, (3), t. VIII (1836), p. 177.

(3) Pouillet, *Traité de Phys.*, t. II, p. 89.

(4) Berson, *De l'influence de la température sur l'aimantation* [*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII (1886), p. 433].

CHAPITRE V.

ÉTAIN.

Le métal qui m'a servi est de l'étain de Banca, provenant directement du lieu d'extraction.

Voici une première série d'expériences (Tableau XXVII et Tableau XXVIII) dans laquelle l'enveloppe contenant le métal était une petite boîte en fer.

TABLEAU XXVII.

T	PLATINE. (Poids : 187gr,6112.)					
	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T
0	gr	0	0	0	0	cal
256,3	599,281	19,6433	22,08	2,4367	0,0098	8,517
354	599,273	19,00	22,52	3,52	0,0026	11,969

TABLEAU XXVII *bis*.

T	ÉTAIN. (Poids : 37gr,5023.)						
	Poids du fer.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T
0	gr	gr	0	0	0	0	cal
256,3	6,6585	599,345	19,615	21,69	2,075	0,0023	29,36
354	6,724	599,337	19,0518	21,654	2,6022	0,0113	35,33

A ces basses températures l'enveloppe de fer n'a pas été revêtue de platine. Elle ne s'est pas oxydée d'une manière

appréciable; elle a pris simplement une teinte bleue. On l'a nettoyée après chaque expérience; c'est pourquoi son poids a présenté de légères variations.

TABLEAU XXVIII.

T	PLATINE.						
	Poids		Température.		Différ.	Correct.	q_0^T
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	°	°	°	°	cal
533,5	124,2074	599,166	15,8742	19,581	3,7068	0,0236	18,617
755,9	»	909,340	17,161	20,806	3,645	0,0062	27,390
779,7	124,2094	909,576	19,1101	22,883	3,7729	0,0011	28,365
866	»	909,578	19,4442	23,703	4,2588	0,0014	31,951

TABLEAU XXVIII *bis*.

T	ÉTAIN.								
	Poids				Température		Différ.	Correct.	q_0^T
	de l'étain.	du fer.	de l'envel. de plat.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
533,5	22,8136	7,2029	11,0351	599,014	15,938	18,876	2,938	»	46,65
755,9	»	»	»	909,229	17,057	19,88	2,823	0,0183	62,34
779,7	23,5671	6,4895	10,756	909,461	19,1146	22,022	2,9074	0,0048	65,59
866	»	»	»	909,463	19,4505	22,761	3,3105	0,0005	74,23

Il suffit de représenter graphiquement ces derniers résultats pour voir nettement qu'ils ne s'accordent ni avec les précédents ni même entre eux, car ils sont trop élevés

et, pour des variations de température assez faibles (par exemple de 755°,9 à 779°,7), ils présentent des variations exagérées évidemment irrégulières. Je crois pouvoir attribuer ces anomalies à l'attaque du fer par l'étain et par suite à la formation d'un alliage de ces deux métaux, qui ne se comporterait pas du tout comme un mélange. Quelques expériences faites sur un bronze m'ont montré que la quantité de chaleur fournie à cet alliage pour le porter à une certaine température est très supérieure à la somme des quantités de chaleur qu'auraient exigées séparément le cuivre et l'étain entrant dans sa composition. Il en serait de même de l'alliage d'étain et de fer.

Les boîtes en fer devenant ainsi tout à fait impropres à contenir l'étain aux températures élevées, je les ai remplacées par des boîtes en charbon de cornue. Mais j'ai dû, au préalable, faire de cette matière une étude calorimétrique, dont voici quelques résultats.

TABLEAU XXIX.

T	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
926°,9	124gr,2077	909gr,588	19°,9575	24°,565	4°,6075	0°,0018	34cal,536
928	»	909,583	19,4642	24,08	4,6158	0,0020	34,583
933,9	»	909,591	19,8904	24,533	4,6426	0,0056	34,820
968,8	124,2093	909,584	18,456	23,315	4,859	0,0021	36,340
981,6	124,2077	909,586	19,305	24,236	4,931	0,0025	36,900
999,4	124,2093	909,592	17,7825	22,824	5,0415	0,0029	37,667

TABLEAU XXIX *bis*.

T	CHARBON.							
	Poids			Température		Différ.	Correct.	q_0^T
	du charbon.	de l'envel. de plat.	de l'eau.	initiale.	finale.			
°	gr	gr	gr	°	°	°	°	cal
926,9	6,6553	10,7533	909,474	19,9152	22,895	2,9798	0,0045	356,8
928	»	»	597,265	19,3311	23,873	4,5419	0,0226	358,6
933,9	»	»	909,476	19,856	22,861	3,0050	0,0095	360,5
968,8	7,0374	12,370	909,469	18,403	21,78	3,377	0,009	378,4
981,6	6,6553	10,7533	909,476	19,2762	22,497	3,2208	0,006	386,1
999,4	7,3862	11,7574	909,477	17,832	21,475	3,643	0,0155	395,1

Il y a identité parfaite, au point de vue des propriétés calorifiques, entre ce charbon et le graphite, dont l'étude a été faite par Weber (1). On a en effet :

TABLEAU XXX.

T.	q_0^T.		Différence.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
	Charbon.	Graphite (2).		
°	cal	cal	cal	
926,9....	356,8	357,7	+0,9	$\frac{1}{397}$
928,0....	358,6	358,2	—0,4	$\frac{1}{896}$
933,9....	360,5	361,0	+0,5	$\frac{1}{721}$
968,8....	378,4	378,9	+0,5	$\frac{1}{757}$
981,6....	386,1	385,2	—0,9	$\frac{1}{429}$
999,4....	395,1	394,2	—0,9	$\frac{1}{438}$

(1) *Loc. cit.*

(2) Résultats corrigés, quant à la désignation des températures, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Mes expériences reçoivent ainsi de celles de Weber un contrôle précieux et en retour elles viennent à l'appui de la remarquable proposition formulée par ce physicien, à savoir qu'aux températures élevées les différentes variétés de carbone ont la même chaleur spécifique.

J'ai fait choix d'un charbon à grain aussi fin que possible, afin de pouvoir donner aux boîtes une épaisseur très faible ($0^{mm},6$) et j'ai eu soin, avant de l'employer, de le traiter par le chlore, à une température élevée, de manière à le débarrasser de toute matière étrangère. Avant d'être enfoncée dans l'enveloppe de platine, la boîte en charbon est fortement chauffée. Si l'on négligeait de chasser ainsi les gaz qui y sont condensés à la température ordinaire, on commettrait dans la détermination de son poids une erreur qui aurait dans le calcul des résultats une influence très grande, en raison de la valeur élevée de la chaleur spécifique du charbon.

Avec de telles boîtes les expériences n'ont pas été plus longues qu'avec des boîtes en fer, car le charbon de cornue est bon conducteur de la chaleur; et les résultats ont présenté une régularité parfaite, cette matière n'ayant sur l'étain absolument aucune action.

TABLEAU XXXI.

T.	PLATINE.						
	Poids		Température		Différ.	Correct.	q_0^T.
	du platine.	de l'eau.	initiale.	finale.			
0	gr	gr	0	0	0	0	cal
780	124,2077	909,470	20,6133	24,381	3,7677	0,0012	28,373
847,9	»	909,478	19,4367	23,59	4,1533	0,0035	31,188
926,8	»	909,48	20,4625	25,066	4,6035	0,0040	34,535
1013,6	124,2093	909,586	19,6533	24,772	5,1187	0,0032	38,296

TABLEAU XXXI *bis*.

T	ÉTAIN. Poids de l'étain.	Poids du charb.	Poids de l'env. de plat.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct	q_0^T.
0	gr	gr	gr	gr	0	0	0	0	cal
780	24,9809	5,5721	13,7383	909,58	20,6233	24 375	3,7517	0,0347	60,86
847,9	»	»	»	909,588	19.4545	23,54	4,0855	0,0595	65,06
926,8	»	»	»	909,59	20,4615	24.978	4,5165	0,0589	70,45
1013,6	18,4722	7,3508	13,1623	909,471	19.615	24,85	5,235	0,0383	76,20

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux du Tableau XXVII. Ils sont représentés par la formule suivante :

$$(10)\quad \begin{cases} q_0^t = 14,375 + 0,0612931\,t \\ \qquad - 0,0000104741\,t^2 + 0,00000000103448\,t^3, \end{cases}$$

dont voici la comparaison avec l'expérience :

TABLEAU XXXII.

T.	q_0^T. observé.	q_0^T. calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
0	cal	cal	cal	
256,3...	29,36	29,57	—0,21	$\frac{1}{140}$
354.....	35,33	35,22	+0,11	$\frac{1}{320}$
780.....	60,86	60,72	+0,14	$\frac{1}{434}$
847,9...	65,06	65,12	—0,06	$\frac{1}{1084}$
926,8...	70,45	70,42	+0,03	$\frac{1}{2348}$
1013,6...	76,20	76,51	—0,30	$\frac{1}{254}$

La formule déduite des expériences de Bède [1] donne, pour l'étain solide, $q_0^{232,7} = 13,6$; ma formule donne, pour l'étain liquide, $q_0^{232,7} = 28,2$; la différence $14^{cal},6$ est la chaleur latente de fusion du métal.

Person [2] trouvait une valeur un peu plus faible, 14,25; mais la direction de la ligne représentant ses expériences sur l'étain liquide devait être un peu incertaine, à cause de la faible valeur de l'intervalle de température dans lequel il les avait effectuées (de 250° à 350°).

CHAPITRE IV.

ARGENT.

L'argent vierge du commerce est loin d'être de l'argent pur, mais il constitue une matière première très convenable pour en préparer. On le traite par l'acide nitrique, on évapore à siccité et l'on chauffe jusqu'à fusion de l'azotate d'argent; les azotates des métaux étrangers sont décomposés. On reprend par l'eau et l'on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique. On a ainsi du chlorure d'argent pur que l'on réduit par le procédé de Levol.

Ce métal pouvant, grâce à son inaltérabilité, être chauffé exempt d'enveloppe, dans les expériences où la température ne devait pas dépasser le point de fusion, se prêtait à un contrôle de ma méthode dont je n'ai pas manqué de profiter. La concordance parfaite des expériences faites d'une part sans enveloppe, d'autre part avec une boîte en fer ou avec une boîte en charbon, montre que la correction relative à l'enveloppe se fait d'une manière très exacte.

---

(1) Everett, *Unités et constantes physiques*, traduction française, p. 93.

(2) Person, *Recherches sur la chaleur latente de fusion* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 129; 1848).

TABLEAU XXXIII.

PLATINE. Poids du platine.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T.	T.	ARGENT. Poids de l'argent.	Poids de la boîte (fer)	Poids de l'env. de plat.	Poids de l'eau.	Température initiale.	Température finale.	Différ.	Correct.	q_0^T.
gr	gr	o	o	o	o	cal	o	gr	gr	gr	gr	o	o	o	o	cal
								I.								
124,2077	599,277	21,068	23,985	2,917	—0,0013	14,831	432,5	55,3566	»	»	599,343	21,063	23,381	2,318	—0,0197	26,19
"	599,349	20,7412	23,890	3,1488	—0,0029	15,941	462,4	»	»	»	599,283	20,7652	23,260	2,4948	—0,0123	28,17
124,2074	599,014	17,005	20,557	3,552	0,0174	17,865	513,7	46,7474	»	»	599,168	16,982	19,364	2,382	0,0106	31,74
»	599,016	14,3625	18,14	3,7775	0,0155	18,866	540,0	»	»	»	599,170	14,705	17,200	2,495	0,0256	33,27
»	599,168	15,0875	19,051	3,9635	0,0627	20,027	570,3	»	»	»	599,014	14,5375	17,225	2,6775	0,0095	35,39
»	599,172	17,254	21,75	4,496	0,0374	22,560	635,3	»	»	»	599,018	17,273	20,288	3,015	0,0126	39,92
124,2077	599,349	21,345	26,191	4,846	0,0348	24,386	681,4	55,3566	»	»	599,285	21,369	25,22	3,851	0,0043	43,15
124,2074	599,160	16,911	21,915	5,004	0,0386	25,021	697,3	46,7474	»	»	599,008	16,903	20,248	3,345	0,0192	44,24
»	909,349	17,5491	21,236	3,6869	0,0022	27,681	763,1	»	»	»	909,246	17,5427	20,013	2,4703	0,0015	49,14
»	909,347	17,383	21,344	3,961	—0,0012	29,667	811,3	»	»	»	909,274	17,326	19,995	2,669	—0,002	52,99
124,2093	909,595	20,1375	24,29	4,1525	0,0018	31,196	848,1	32,710	6,2005	9,8064	909,480	20,119	23,372	3,253	0,006	55,81
»	909,595	19,8768	24,07	4,1932	0,006	31,518	855,8	»	»	»	929,480	19,8892	23,19	3,3008	0,001	56,36
124,2074	909,351	16,833	21,154	4,321	0,0006	32,310	874,5	28,0131	8,4801	11,7248	909,246	16,84	20,39	3,55	—0,0014	57,71
124,2093	909,563	20,302	24,785	4,483	0,0022	33,634	905,9	32,710	6,2005	9,8064	909,448	20,2522	23,79	3,5388	0,006	60,45
								II.								
»	909,591	19,9425	24,428	4,4855	0,0029	33,647	906,	»	»	»	909,476	19,928	24,365	4,437	0,0047	85,42
»	909,589	19,551	24,05	4,499	0,004	33,741	908,3	»	»	»	909,466	19,4023	23,075	3,6727	0,0015	63,87
								III.								
124,2093	909,591	18,192	22,865	4,673	0,001	34,956	936,7	29,0902	6,6064 (charbon)	11,9158	909,478	18,1864	23,942	5,7556	0,0415	87,11
»	909,593	19,6815	24,472	4,7905	0,0037	35,887	958,3	32,710	6,2005 (fer)	9,8064	909,478	19,6495	24,33	4,6805	0,004	89,34
»	909,591	19,6777	24,625	4,9473	»	37,013	984,4	»	»	»	909,476	19,6584	24,50	4,8416	0,0158	90,98
»	909,591	19,903	24,972	5,069	0,002	37,930	1005,4	»	»	»	909,476	19,900	24,776	4,876	0,0087	92,40
»	909,589	19,345	24,498	5,153	0,0015	38,526	1018,9	»	»	»	909,474	19,314	24,24	4,926	0,0237	93,31

Ces résultats sont divisés en trois groupes. Ceux du premier groupe correspondent à l'argent solide et sont représentés par la formule

$$(11) \qquad q_0^t = 0,05758\,t + 0,0000044\,t^2 + 0,000000006\,t^3.$$

TABLEAU XXXIV.

T.	q_0^T observé.	q_0^T calculé.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
432°,5....	26cal,19	26cal,21	—0cal,02	$\frac{1}{1310}$
462,4....	28,17	28,16	+0,01	$\frac{1}{2816}$
513,7....	31,74	31,55	+0,19	$\frac{1}{166}$
540,0....	33,27	33,32	—0,05	$\frac{1}{665}$
570,3....	35,39	35,38	+0,01	$\frac{1}{3538}$
635,3....	39,92	39,89	+0,03	$\frac{1}{1330}$
681,4....	43,15	43,17	—0,02	$\frac{1}{2158}$
697,3....	44,24	44,32	—0,08	$\frac{1}{553}$
763,1....	49,14	49,17	—0,03	$\frac{1}{1638}$
811,3....	52,99	52,81	+0,18	$\frac{1}{332}$
848,1....	55,81	55,65	+0,16	$\frac{1}{348}$
855,8....	56,36	56,26	+0,10	$\frac{1}{562}$
874,5....	57,71	57,73	—0,02	$\frac{1}{2885}$
905,9....	60,45	60,23	+0,22	$\frac{1}{274}$

Les résultats du groupe III correspondent à l'argent liquide et sont représentés par la formule

$$(12) \qquad q_0^t = 0,0748\,t + 17,20.$$

TABLEAU XXXV.

T.	q_0^T. Observation.	q_0^T. Calcul.	DIFFÉRENCE.	RAPPORT de la différence à la moyenne.
936°,7...	87cal,11	87cal,26	—0cal,15	$\frac{1}{581}$
958,3...	89,34	88,78	+0,56	$\frac{1}{159}$
984,4...	90,98	90,83	+0,15	$\frac{1}{606}$
1005,4...	92,40	93,40	0,0	»
1018,9...	93,31	93,41	—0,10	$\frac{1}{933}$

La formule (11) donne, pour l'argent solide, $\left(\frac{dq}{dt}\right)_{800}$ ou $\gamma_{800} = 0,076$. La formule (12) donne, pour la chaleur spécifique de l'argent liquide, la valeur 0,0748. On voit que la chaleur spécifique du métal est sensiblement la même avant et après la fusion.

La première formule donne, pour l'argent solide,

$$q_0^{907} = 60,32,$$

et la seconde, pour l'argent liquide, $q_0^{907} = 85,04$. La différence 24,72 est la chaleur latente de fusion.

A des températures comprises entre 905°,9 et 908°,5 (expériences du groupe II), j'ai obtenu des résultats variant de $60^{cal},45$ à $85^{cal},42$. C'est dire que vers 907° j'ai eu indifféremment soit de l'argent solide, soit de l'argent liquide, soit un mélange des deux. Cette température de 907° environ serait donc le point de fusion de l'argent. Elle diffère sensiblement de celle qui est généralement admise. Aussi ce résultat de mes expériences m'a-t-il semblé devoir faire l'objet d'une vérification spéciale.

Quand on a fait l'étude calorimétrique d'un métal solide jusqu'à sa température de fusion, on a un moyen facile de trouver cette dernière, si le métal n'est pas suscep-

tible d'altération à l'air. A l'aide d'un bain de ce métal, on en porte un fragment à la température de fusion, et l'on détermine en le plongeant dans un calorimètre la quantité de chaleur q_0^τ abandonnée par 1^{gr} pour passer de cette température (τ) à 0°. La formule résumant l'étude du métal fait alors connaître τ.

J'ai appliqué à l'argent cette méthode, qui avait été employée avec succès par M. Violle [1] pour la détermination des points de fusion du platine, du palladium, de l'iridium et de l'or. Un petit disque d'argent soutenu par un fil était amené au contact d'un bain du même métal. Non seulement il était porté ainsi à la température de fusion, mais même il éprouvait une fusion superficielle. On l'éloignait alors un peu du bain et on l'introduisait dans le calorimètre quand la dernière trace de liquide à sa surface était sur le point de disparaître. Si l'on songe que quelques milligrammes d'argent restant liquides suffiraient pour augmenter notablement le résultat cherché, eu égard à la valeur élevée de la chaleur latente de fusion, on trouvera suffisamment concordants les résultats suivants :

TABLEAU XXXVI.

POIDS		TEMPÉRATURE.		DIFFÉR.	CORRECT.	q_0^T.
de l'eau.	de l'argent.	initiale.	finale.			
gr	gr	°	°	°		cal
909,600...	32,008	18,888	20,963	2,075	»	60,12
» ...	76,498	19,0485	24,048	4,9995	0,005	60,82
» ...	66,852	19,310	23,686	4,376	0,004	60,89
909,832...	21,605	20,0173	21,428	1,4107	»	60,58
				Moyenne.....		60,60

Si l'on pose $q_0^\tau = 60^{Cal},60$, la formule (11) donne

$$\tau = 910^\circ,5,$$

[1] VIOLLE, *loc. cit.*

c'est-à-dire, à $\frac{1}{300}$ près, le nombre précédemment trouvé.

Dans ses premières recherches sur les couples thermoélectriques, M. Becquerel avait d'abord trouvé pour le point de fusion de l'argent 960°; mais, ayant repris ses expériences après avoir perfectionné son thermomètre à air, il indique finalement comme probablement plus exact le nombre 916°, presque identique au mien (1).

Il importe de remarquer que l'argent sur lequel j'ai opéré ne contenait que la très petite quantité d'oxygène existant ordinairement dans l'argent solide. Il ne serait pas impossible que les résultats plus élevés obtenus par quelques observateurs fussent dus à la présence dans le bain d'argent exposé à l'air, dont ils se servaient, de notables quantités d'oxygène. En tous cas, il se pose à cet égard une question intéressante sur laquelle je me contente ici d'appeler l'attention.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, on voit par ce qui précède quel parti, en prenant des précautions convenables, on peut tirer, dans les recherches calorimétriques, de la méthode calorimétrique de mesure des températures. J'ai indiqué des dispositions expérimentales permettant de faire avec une assez grande précision l'étude calorimétrique d'un corps quelconque, fusible ou infusible, altérable ou non, métallique ou non métallique, jusqu'aux températures les plus élevées. J'en ai éprouvé l'efficacité et la généralité en en faisant l'application à un certain nombre de corps qui, grâce à la diversité de leurs propriétés, m'ont donné lieu de rencontrer et de surmonter la plupart des difficultés auxquelles peuvent être sujettes les recherches de cette nature. Les résultats de ce premier travail sont groupés dans le Tableau suivant :

---

(1) Becquerel, *Recherches sur la détermination des hautes températures* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 855; 1863)

Tableau XXXVII.

			I. — Platine iridié à 10 pour 100 d'iridium.		
Quantité de chaleur.			$q_0^t = 0,03435\,t + 0,0000064\,t^2$		
Chaleur spécifique.			$\gamma_t = 0,03435 + 0,0000128\,t$		
			II. — Fer (Poids atomique, $a = 56$).		
Quantité de chaleur (1).	de 0° à 660°.	pour 1gr.	$q_0^t = 0,11012\,t + 0,0000253333\,t^2 + 0,000000054666\,t^3$		
	de 660° à 720.		$q_0^t = 0,57803\,t - 0,00143598\,t^2 + 0,000001195\,t^3$		
	de 720 à 1000.		$q_0^t = 0,218\,t - 39$		
	de 1050 à 1200.		$q_0^t = 0,19887\,t - 23,44$		
				Valeurs extrêmes.	
Chaleur spécifique.	de 0 à 660		$\gamma_t = 0,11012 + 0,00005066666\,t + 0,000000163998\,t^2$	$\gamma_0 = 0,11012$	$\gamma_{600} = 0,19956$
			$a\gamma_t = 6,16672 + 0,002837333\,t + 0,000009184\,t^2$	$a\gamma_0 = 6,1667$	$a\gamma_{600} = 11,175$
	de 660 à 720.		$\gamma_t = 0,57803 - 0,00287196\,t + 0,000003585\,t^2$	$\gamma_{660} = 0,2442$	$\gamma_{700} = 0,32433$
			$a\gamma_t = 32,3697 - 0,1608297\,t + 0,00020076\,t^2$	$a\gamma_{660} = 13,677$	$a\gamma_{700} = 18,162$
	de 720 à 1000.		$\gamma_t = 0,218$		
			$a\gamma_t = 12,208$		
	de 1050 à 1200.		$\gamma_t = 0,19887$		
			$a\gamma_t = 11,136$		
Changemt d'état.	I. de 660° à 720°		Chaleur latente $5^{cal},3$.		
	II. de 1000 à 1050		Chaleur latente 6^{cal}.		

				Valeurs extrêmes.	
Quantité de chaleur.	de 0° à 230°.	pour 1gr.	$q_0^t = 0,10836\,t + 0,00002233\,t^2$		
	de 230° à 400°.		$q_0^t = 0,183493\,t - 0,000282\,t^2 + 0,000000466666\,t^3$		
	de 400° à 1150°.		$q_0^t = 0,099\,t + 0,00003375\,t^2 + 6,55$		
Chaleur spécifique.	de 0° à 230°.		$\gamma_t = 0,10836 + 0,00004466\,t$	$\gamma_0 = 0,10836$	$\gamma_{200} = 0,117292$
			$a\gamma_t = 6,3932 + 0,00263494\,t$	$a\gamma_0 = 6,3932$	$a\gamma_{200} = 6,9202$
	de 230° à 400°.		$\gamma_t = 0,183493 - 0,000564\,t + 0,000001399998\,t^2$	$\gamma_{250} = 0,1300$	$\gamma_{350} = 0,15759$
			$a\gamma_t = 10,8259 - 0,033276\,t + 0,0000825994\,t^2$	$a\gamma_{250} = 7,669$	$a\gamma_{350} = 9,2978$
	de 400° à 1150°.		$\gamma_t = 0,099 + 0,0000675\,t$	$\gamma_{400} = 0,126$	$\gamma_{100} = 0,1665$
			$a\gamma_t = 5,84 + 0,0039825\,t$	$a\gamma_{400} = 7,434$	$a\gamma_{1000} = 9,8235$
Changemt d'état.	de 230° à 400°.		Chaleur latente $4^{cal},64$.		

IV. — Cobalt. (Poids atomique, $a = 59$.)

Quantité de chaleur.	de 0° à 890°.	pour 1gr.	$q_0^t = 0,10584\,t + 0,0000228667\,t^2 + 0,000000021942 7\,t^3$		
	de 890° à 1150°.		$q_0^t = 0,124\,t + 0,00004\,t^2 - 14,8$		
Chaleur spécifique.	de 0° à 890°.		$\gamma_t = 0,10584 + 0,0000457334\,t + 0,000000065828 1\,t^2$	$\gamma_0 = 0,10584$	$\gamma_{850} = 0,19227$
			$a\gamma_t = 6,2445 + 0,00269827\,t + 0,00000388386\,t^2$	$a\gamma_0 = 6,2445$	$a\gamma_{850} = 11,3439$
	de 890° à 1150°.		$\gamma_t = 0,124 + 0,00008\,t$	$\gamma_{900} = 0,196$	$\gamma_{1100} = 0,212$
			$a\gamma_t = 7,316 + 0,00472\,t$	$a\gamma_{900} = 11,564$	$a\gamma_{1100} = 12,508$
Changemt d'état.	vers 900°.				

(1) D'après Dulong et Petit, $q_0^t = 0,10378\,t + 0,00006\,t^2$ (de 0° à 300°). Weinhold (*Ann. de Pogg.*, t. CXLIX, p. 215 (1873) trouve $q_0^t = 0,105907\,t + 0,00003269\,t^2 + 0,000000022159\,t^3$. Ce physicien ne s'est pas préoccupé de la perte par vaporisation au moment de l'immersion des corps. Cela a dû l'entraîner à des erreurs assez graves : il trouve, par exemple, pour le platine, une diminution de la chaleur spécifique vers 500°, résultat en complet désaccord avec ceux de tous les autres observateurs.

TABLEAU XXXVII (suite).

V. — ÉTAIN. (Poids atomique, $a = 118$.)					
Quantité de chaleur (1).	de 232°,7 à 1100°.		$q_0^t = 14,375 + 0,0612931\,t - 0,0000104741\,t^2 + 0,0000000103448\,t^3$		
				Valeurs extrêmes.	
Chaleur spécifique.	de 232,7 à 1100.		$\gamma_t = 0,0612931 - 0,0000209482\,t + 0,0000000310344\,t^2$	$\gamma_{250} = 0,05799$	$\gamma_{1100} = 0,0758$
			$a\gamma_t = 7,2326 - 0,002471888\,t + 0,00000366206\,t^2$	$a\gamma_{250} = 6,8428$	$a\gamma_{1100} = 8,944$
Fusion.			Chaleur latente 14e,6.		
VI. — ARGENT. (Poids atomique, $a = 108$).					
Quantité de chaleur (2).	de 0 à 907.	(solide). pour 1gr.	$q_0^t = 0,05758\,t + 0,0000044\,t^2 + 0,000000006\,t^3$		
	de 907 à 1100.	(liquide).	$q_0^t = 0,0748\,t + 17,20$		
Chaleur spécifique.	de 0 à 907.	(solide).	$\gamma_t = 0,05758 + 0,0000088\,t + 0,000000018\,t^2$	$\gamma_0 = 0,05758$	$\gamma_{900} = 0,08008$
			$a\gamma_t = 6,21864 + 0,0009504\,t + 0,000001944\,t^2$	$a\gamma_0 = 6,2186$	$a\gamma_{900} = 8,64$
	de 907 à 1100.	(liquide).	$\gamma_t = 0,0748$		
			$a\gamma_t = 8,0784$		
Fusion.			Température 907°.		
			Chaleur latente 24,72.		

(1) D'après Bède, $q_0^t = 0,0512\,t + 0,0000315\,t^2$ (de 0° à 300°).
(2) D'après Dulong et Petit, $q_0^t = 0,0520\,t + 0,0000269907\,t^2$ (de 0° à 300°).

Tous ces résultats sont représentés graphiquement dans la *fig.* 2.

Chacun des corps examinés a donné lieu à quelque observation intéressante : tels sont les changements d'état manifestés par le fer, le nickel et le cobalt, telle est la question de l'influence de l'oxygène sur le point de fusion de l'argent; telle est la confirmation par l'étude de l'argent et de l'étain liquides du fait plutôt entrevu jusqu'ici que positivement démontré de la très faible différence des chaleurs spécifiques un peu avant et un peu après la fusion; telle est la variation lente et relativement faible de la chaleur spécifique de l'étain liquide comparée à la variation, au contraire, rapide et extrêmement considérable de la chaleur spécifique des liquides ordinaires.

Une question importante se pose au terme de toute recherche sur les chaleurs spécifiques : quelle est la conclusion à tirer des nouvelles recherches, touchant la loi de Dulong et Petit? Il suffit pour y répondre de jeter les yeux sur les courbes représentant les différentes valeurs du produit $a\gamma$ (1). Les chaleurs spécifiques étant variables avec la température et inégalement variables pour les différents corps, la loi en question ne peut avoir le caractère de rigueur absolue qu'on lui avait attribué tout d'abord. Elle se réduit à une simple remarque, c'est qu'il y a un intervalle de température, l'intervalle de 0° à 100°, dans lequel les valeurs du produit $a\gamma$ sont plus voisines les unes des autres que partout ailleurs. Les courbes forment dans cet espace un faisceau assez resserré; mais, à mesure que la température s'élève, ce faisceau devient de plus en plus divergent. Mes expériences confirment donc pleinement le jugement porté sur la loi de Dulong et Petit par M. Berthelot (2).

Ainsi que l'avait bien senti Lavoisier (3), il est du plus

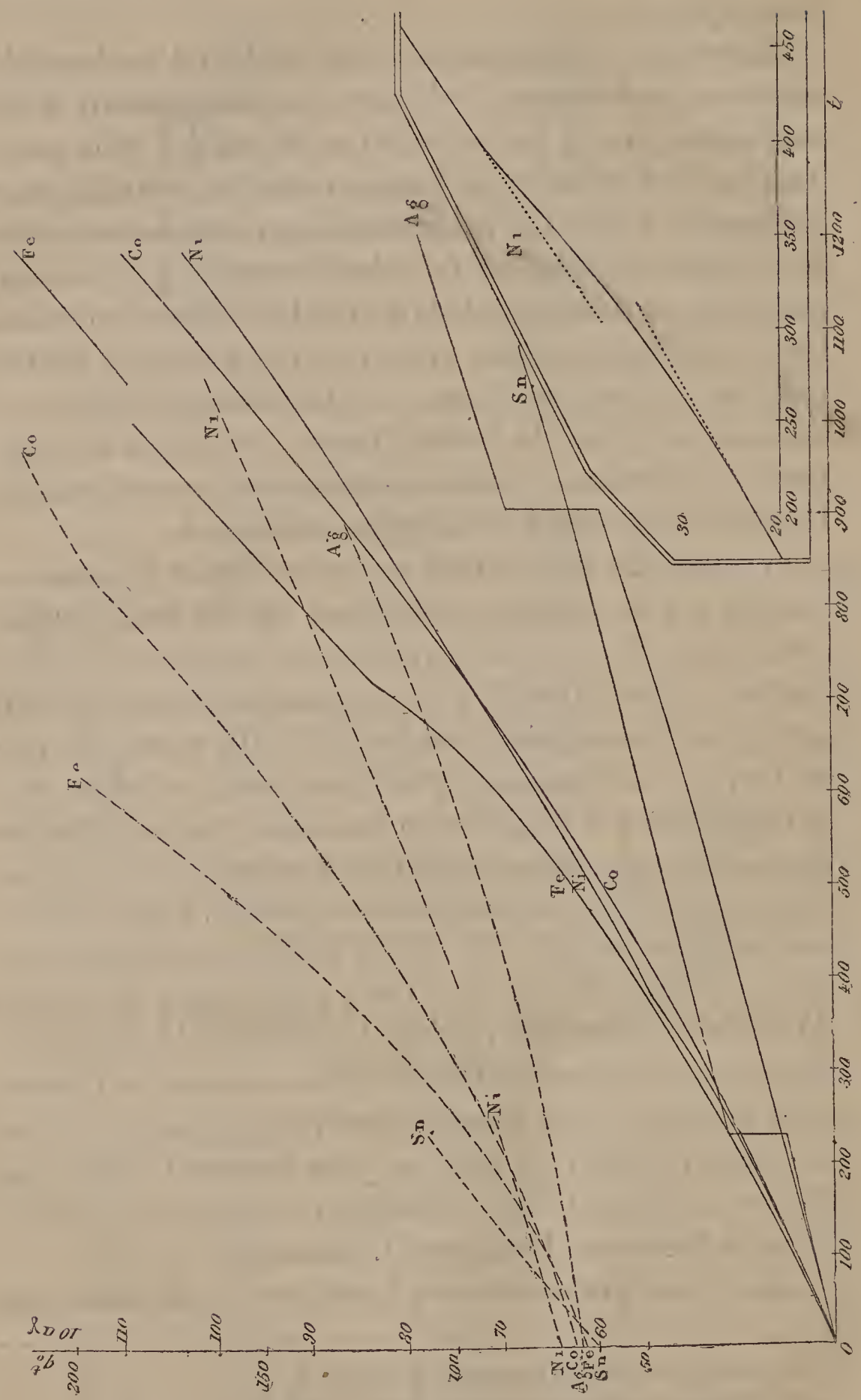
---

(1) Ce sont les courbes ponctuées de la *fig.* 2.

(2) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 475.

(3) Lavoisier, *Œuvres complètes*, *Mém. sur la chaleur*, p. 301.

Fig. 2.


Fe
Co
Ni
Ag
Sn
t
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500
2600
2700
2800
2900
3000
3100
3200
3300
3400
3500
3600
3700
3800
3900

haut intérêt de mettre en parallèle l'étude calorimétrique des corps avec celle de leurs diverses autres propriétés. Nous en avons vu, à propos du fer, du nickel et du cobalt, un remarquable exemple ([1]). Pour ces comparaisons, ce sont surtout les données calorimétriques qui manquent. Aussi me semble-t-il éminemment utile de poursuivre ces recherches. Déjà très intéressantes en elles-mêmes, elles sont appelées à le devenir encore davantage, à mesure qu'elles pourront être rapprochées les unes des autres en plus grand nombre. Une suite naturelle de cette première série serait l'étude des aciers et des principaux composés réfractaires du fer, dans lesquels on peut s'attendre à trouver des particularités correspondant à celles que présente ce métal isolé. Il reste à entreprendre aussi l'examen d'un assez grand nombre de métaux, après lequel pourront se poser sur leurs alliages une foule de questions dignes d'attention.

Ce travail n'est qu'un commencement; mais j'espère qu'il aura préparé les recherches qui suivront, de telle façon que l'achèvement d'un chapitre jusqu'ici un peu délaissé et non des moins intéressants de l'étude de la chaleur ne soit plus qu'une question de temps.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DES GISEMENTS DE NITRATE DE SOUDE;

PAR M. A. MUNTZ.

Les gisements de nitrate de soude qui forment des masses considérables dans certaines parties de l'Amérique

([1]) Il existe dans le même ordre d'idées un travail intéressant de M. W. Spring, *Sur les alliages fusibles* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, 1876, p. 178).

du Sud sont depuis longtemps l'objet d'une exploitation importante. Ils sont placés à une grande élévation au-dessus du niveau de la mer, et sont en général mélangés de grandes quantités de sel marin.

On ignore encore aujourd'hui quel a été le mode de formation de ces amas de cristaux; on ne sait pas quelle est l'origine de l'azote combiné qu'ils renferment, ni pourquoi cet azote se trouve à l'état d'acide nitrique. On ne sait pas davantage pourquoi cet acide nitrique est uni à la soude, alors que partout ailleurs, à de rares exceptions près, il est combiné à la chaux. On n'explique pas la cause de la présence du sel marin dans ces nitrates et leur concentration dans les terrains qu'ils occupent actuellement. Ces divers points sont traités dans le travail qui fait l'objet de ce Mémoire.

L'origine de l'acide nitrique contenu dans ces sels constitue certainement la partie la plus importante du problème. On a attribué à l'électricité atmosphérique, qui est une cause de nitrification de l'azote aérien et dont l'intensité, sous les tropiques, est très considérable, un rôle prépondérant dans cette formation. Mais cette opinion ne peut pas se soutenir en présence des faits. L'examen des eaux pluviales recueillies dans les pays tropicaux nous a montré que, si l'action de l'électricité atmosphérique est en réalité plus grande entre les tropiques que dans les climats tempérés, elle n'est cependant pas tellement supérieure qu'elle puisse expliquer l'accumulation, en un point déterminé, d'énormes quantités d'acide nitrique qui serait produit sous son influence.

D'autres régions, où les phénomènes électriques n'ont pas une intensité moindre, sont totalement dépourvues de gisements de nitrate. L'hypothèse d'une intervention directe de l'électricité dans cette formation ne repose donc sur aucun fondement.

Dans de précédentes recherches, nous avons montré,

M. Marcano et moi, que la nitrification qui s'effectue avec une si grande énergie sous les tropiques a pour cause unique et immédiate la transformation des résidus de la vie, sous l'influence d'un organisme microscopique. Dans les nombreuses localités dans lesquelles nous avons constaté l'accumulation de nitre, nous avons en même temps trouvé la matière organique en décomposition, le phosphate de chaux, témoin d'une origine animale, et le ferment de la nitrification. Le mode de formation du nitre est donc, sous les tropiques, à l'intensité près, ce qu'il est dans les pays tempérés, c'est-à-dire qu'il est produit aux dépens de l'azote de la matière organique, oxydée par l'intervention d'un organisme microscopique. Nous ne croyons pas qu'il y ait lieu de chercher une autre origine à l'acide nitrique que renferment ces gisements. Nous avons d'ailleurs vu comment d'énormes quantités de nitrate de chaux peuvent se produire et s'accumuler dans le sol par l'oxydation de déjections ou de débris animaux.

Dans le voisinage des gisements de nitrate de soude de Tarapaca, on a rencontré des dépôts de résidus de la vie animale semblables à ceux que nous avons décrits en parlant de la formation des terres nitrées.

Ce qui différencie ces deux natures de gisements, c'est la base qui se trouve unie à l'acide nitrique : dans le premier cas, c'est exclusivement la chaux ; dans le second, c'est exclusivement la soude, et il s'y trouve en plus de grandes quantités de chlorure de sodium.

Quelques savants ont pensé que la gay-lussite, hydrocarbonate double de soude et de chaux, et le natron, carbonate de soude hydraté, avaient pu fournir la base nécessaire à la nitrification. Mais cette opinion n'explique pas la présence du sel marin et s'appuie sur l'intervention de substances qui sont peu répandues. Nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de s'y arrêter ; nous avons montré que la nitrification s'effectue, dans ces régions, comme d'ail-

leurs à peu près partout à la surface du globe, en présence du calcaire, et que le nitrate de chaux est le résultat direct de ce phénomène.

Comment ce nitrate de chaux primitivement formé a-t-il pu se transformer en nitrate de soude ? Nous trouvons la réponse à cette question dans la présence du chlorure de sodium mélangé au nitrate de soude et aussi en partie dans l'existence de petites quantités d'iodure. L'élément marin est intervenu à un moment donné ; le sel marin, agissant sur le nitrate de chaux, a opéré une double décomposition qui a donné naissance à du nitrate de soude cristallisé et à du chlorure de calcium déliquescent qui a été enlevé en raison de sa grande solubilité. De l'iode et du brome sont restés en même temps qu'un excès de sel marin, comme témoins d'une intervention des eaux de la mer.

A quel moment de la production de l'acide nitrique cette intervention des éléments marins a-t-elle eu lieu ? Est-ce avant ou après que l'azote a été oxydé ? L'état sous lequel nous rencontrons l'iode peut nous servir à résoudre cette question.

L'iode et le brome dans les nitrates de soude.

Les nitrates de soude de ces gisements sont mélangés de grandes quantités de sel marin ; on y rencontre également de l'iode qu'on extrait actuellement sur une grande échelle pour les besoins de l'industrie.

L'iode ne s'y trouve pas à l'état d'iodure, comme on le rencontre ailleurs, mais à l'état oxydé, sous forme d'acide iodique combiné à la soude.

A quoi peut tenir l'état d'oxydation si anormal de l'iode et que la nature ne nous présente que dans ces gisements ? L'existence de l'iodate n'est-elle pas à attribuer au phénomène d'oxydation qui a donné naissance au nitrate et n'est-elle pas, par suite, de nature à jeter un jour nouveau

sur l'histoire encore si obscure de la formation de ces gisements. Ces idées m'ont engagé à rechercher si, dans les conditions normales de la nitrification, l'iodure pouvait se trouver entraîné dans le mouvement d'oxydation si énergique qui est le résultat de l'action d'un organisme microscopique.

En effet, l'organisme qui effectue la nitrification des matières azotées possède une faculté d'oxydation d'une énergie exceptionnelle. Les combustions de la matière organique qui se produisent sous l'influence du développement des autres végétaux microscopiques s'arrêtent toujours à la production de l'azote libre, c'est-à-dire que les derniers ne peuvent transporter l'oxygène ambiant que sur les éléments très combustibles, le carbone et l'hydrogène, combinés à l'azote dans la matière organique. La combustion vive elle-même élimine, des composés quaternaires, l'azote à l'état libre, tout au moins en presque totalité. Pour fixer l'oxygène sur l'azote, il faut donc que l'organisme qui nitrifie la matière azotée ait une aptitude d'oxydation exceptionnellement grande. On peut se demander si cet organisme n'a pas vis-à-vis d'autres corps que l'azote une action de même nature, donnant naissance à des composés oxygénés.

Voici les expériences que j'ai instituées pour rechercher si l'iode pouvait être entraîné dans le mouvement d'oxydation si intense qui transforme l'hydrogène en eau, le carbone en acide carbonique et l'azote en nitrate. Les premiers essais ont été faits en incorporant, à du terreau en voie de nitrification, de petites quantités d'iodure de potassium. En cherchant au bout de quelque temps dans les produits solubles les combinaisons oxygénées de l'iode, on ne les rencontre pas généralement, surtout lorsque ce terreau est très riche en matière organique, ce qui est le cas le plus fréquent. Il semblerait donc que, dans ces circonstances, l'oxygène s'est porté de préférence sur le car-

bone et sur l'hydrogène; peut-être aussi cette abondance de matière organique a-t-elle opéré une réduction des combinaisons oxygénées de l'iode qui eussent pu se produire. On a donc dû choisir d'autres milieux pour se placer dans les conditions que nous avons reconnues les plus favorables à une nitrification énergique, donnant du premier coup une combustion complète.

Dans ce but, on a préparé un liquide nitrifiable composé de la manière suivante :

Purin vieux.....	1^{lit}
Sulfate d'ammoniaque.....	5^{gr}
Phosphate de soude.....	2^{gr}
Iodure de potassium.....	3^{gr}
Eau.....	8^{lit}

Une grande cloche à douille A (*fig.* 1), de 12^{lit} de capacité, placée dans une position renversée, a été remplie en-

Fig. 1.

tièrement d'un gravier calcaire ayant à peu près la grosseur d'un haricot. Ces dispositions étaient adoptées pour

exposer le liquide nitrifiable au contact de l'air sur une très large surface. Un entonnoir à large douille E était placé sur cette cloche, de manière à former une sorte de cheminée destinée à activer le courant d'air. Les liquides qui s'écoulaient étaient reçus dans un large cristallisoir où ils s'évaporaient spontanément à mesure qu'ils y tombaient ; sur le gravier on a répandu quelques grammes de terreau délayé dans un peu d'eau et qui étaient destinés à répandre à sa surface le ferment de la nitrification. Le liquide dont nous venons d'indiquer la composition est parfaitement nitrifiable au contact du calcaire ; il ne diffère que par l'addition de l'iodure de potassium du milieu nitrifiable que nous avons fréquemment employé, M. Schlœsing et moi, dans nos recherches sur la nitrification. Ce liquide était versé par très petites portions, soit environ 15^{cc} par jour, au moyen d'une pipette étirée en pointe fine, à la surface du gravier, et mettait ainsi à peu près quinze jours à traverser le gravier, et la répartition de ce liquide sur cette large surface était assurée par la lenteur même avec laquelle il cheminait dans la cloche. Tout l'appareil était maintenu à une température moyenne de 29° à 30°, très favorable à une nitrification énergique, et il était placé à l'abri de la lumière, qui eût pu favoriser le développement d'algues vertes, dont l'envahissement est toujours préjudiciable à la nitrification.

En opérant de cette manière, tout l'azote contenu dans le liquide est transformé en acide nitrique qui s'unit à la chaux ; on n'obtient pas de nitrite. Le liquide qui s'écoule étant chauffé à une température peu élevée (60° à peu près) se colore et dégage des vapeurs d'iode. Mis en présence d'empois d'amidon, il produit une coloration bleu intense. L'iodure de potassium a donc subi une transformation. La réaction observée dans le liquide alcalin qui reste à la fin de la nitrification montre que l'iode a été

oxydé et le dégagement d'iode que nous avons observé dans ces conditions spéciales d'alcalinité du milieu et de température peu élevée caractérise l'acide hypoiodeux.

L'hypoiodite, composé très peu stable, manifeste même sa présence à froid; en effet, le liquide, abandonné à lui-même pendant quelques jours, dégage une odeur safranée caractéristique et bleuit au contact de l'amidon.

L'action oxydante du ferment nitrique sur l'iodure de potassium est donc évidente.

En laissant l'expérience se continuer pendant plusieurs mois, on a recueilli une certaine quantité de liquide qui s'est évaporé spontanément à mesure qu'il tombait dans le cristallisoir. Ce liquide n'a donc jamais occupé une certaine épaisseur dans le récipient; sous une épaisseur un peu grande, l'accès de l'oxygène pourrait être insuffisant et des phénomènes réducteurs se produire au sein du liquide. C'est pour cela qu'on a donné au vase destiné à le recueillir une large surface. Quand ce liquide s'évapore à sec, même à basses températures, nous constatons un abondant dégagement de vapeurs d'iode, dues sans doute en grande partie à l'acide hypoiodeux. Le liquide étant additionné d'un peu d'acide acétique étendu ou d'un autre acide faible colore fortement l'amidon. Cette réaction doit être attribuée principalement à l'action de l'iodure non transformé sur un composé oxygéné de l'iode, tel que l'iodate.

En introduisant après coup dans un milieu qui a nitrifié en l'absence d'iode de l'iodure de potassium, on ne constate rien de semblable; on n'obtient ni dégagement d'iode ni bleuissement d'amidon lorsqu'on évapore à sec, ou lorsqu'on ajoute un acide faible.

L'action du ferment sur l'iodure est donc bien manifeste; mais il s'agit maintenant de rechercher si nous avons produit de l'acide iodique. Déjà la réaction d'un acide faible, réaction qui a donné naissance à de l'iode libre,

fait penser que l'on a affaire à un mélange d'iodure et d'iodate; en effet, si l'on ajoute un acide même très faible à un mélange d'iodure et d'iodate, on obtient de l'iode libre; mais, comme d'autres combinaisons oxygénées de l'iode peuvent donner la même réaction, il a semblé utile d'isoler l'acide iodique, pour ne laisser aucun doute sur son existence: on y est parvenu en se basant sur la faible solubilité de l'iodate de baryte, qu'on peut obtenir à l'état de précipité pulvérulent dans le liquide nitrifié concentré à un petit volume Ce précipité, exprimé et lavé, ne contient plus d'autre combinaison iodée que l'acide iodique; on peut alors constater la présence de ce dernier avec facilité. En effet, si, après avoir légèrement acidulé, on ajoute une trace d'un sulfite ou d'un autre corps réducteur, tel que le protochlorure d'étain, on voit immédiatement se produire de l'iode libre et le mélange bleuir au contact de l'amidon.

L'iodure de potassium donne donc naissance pendant la nitrification à de l'acide iodique et à un composé moins oxygéné de l'iode, l'acide hypoiodeux, comme on voit se produire fréquemment des nitrites en même temps que des nitrates.

L'iode qui existe dans les gisements du Pérou peut donc être regardé comme formé au cours de la nitrification aux dépens de l'iodure dont la présence a dû être antérieure au phénomène de la nitrification, ou tout au moins coïncider avec lui.

Lorsque les quantités d'iode sur lesquelles on doit opérer sont extrêmement minimes et qu'on veut en déceler la présence, au moyen d'une réaction qui indique en même temps l'état sous lequel l'iode se trouve, on peut employer le procédé suivant. Le liquide à examiner, concentré à un très petit volume, soit environ deux ou trois gouttes, est placé dans un verre de montre; on y met un fragment d'amidon, ayant une dimension telle qu'il puisse absorber tout le liquide et en être lui-même complètement

imprégné ; sur ce morceau d'amidon on verse le réactif destiné à mettre l'iode en liberté.

Pour l'iodure, on prendra une goutte d'acide azotique fumant ; pour l'iodate une goutte d'acide sulfurique très étendu, dans lequel on aura mis quelques parcelles de sulfite de soude. Il faut éviter de mettre un excès de sulfite, car la coloration de l'iode disparaîtrait sous l'influence de cet excès.

Pour un mélange d'iodure et d'iodate, une goutte d'acide sulfurique très étendu ou bien d'acide acétique. Dans l'un ou l'autre cas, le fragment d'amidon prend une coloration bleue, qui est très visible, même lorsque la proportion d'iode ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Les expériences destinées à montrer l'oxydation de l'iode, sous l'influence de la nitrification, ont été répétées dans des conditions variées, tantôt en modifiant la composition du milieu nitrifiable, tantôt en substituant au gravier du calcaire grossier, cassé en petits morceaux. Dans les cas où l'on a réuni les conditions les plus favorables à la nitrification, l'iode a été retrouvé, tout au moins en grande partie, à l'état oxydé.

Oxydation de l'iode en l'absence de la nitrification.

La fonction générale du ferment nitrique est son aptitude à porter l'oxygène sur les matières organiques qu'il a à sa disposition. Lorsque tout l'azote a été transformé en acide nitrique et qu'il reste encore de la matière carbonée, cet organisme ne continue pas moins à vivre et à fonctionner en portant l'oxygène sur le carbone et sur l'hydrogène ; il était intéressant d'examiner si, dans ces conditions, c'est-à-dire alors qu'il n'y a plus de nitrification, par suite de l'absence de matière azotée nitrifiable, mais que les phénomènes de combustion peuvent cependant s'exercer sur la matière carbonée, il y a encore oxydation de l'iode, c'est-à-dire si l'oxydation de ce dernier est absolument

liée à l'oxydation de l'azote, phénomène saillant de la nitrification.

Pour élucider ce point, on a préparé un liquide contenant les éléments minéraux des cendres, une matière organique carbonée, le sucre, et l'azote sous une seule forme, le nitrate de potasse, qui pouvait céder aux organismes inférieurs l'azote nécessaire à la constitution de leurs tissus, mais qui n'était pas susceptible de subir l'action oxydante du ferment. A ce liquide, on a ajouté un peu d'iodure de potassium et on l'a versé sur le support de gravier contenu dans la cloche et auquel on avait incorporé un peu de ferment; dans le liquide recueilli on a pu constater la présence de combinaisons oxygénées de l'iode, aussi bien que dans les expériences précédentes; ce phénomène d'oxydation de l'iode n'est donc pas intimement lié à l'oxydation de l'azote: il est indépendant de la nitrification proprement dite et est en quelque sorte parallèle à celle-ci.

Oxydation du brome.

On ne signale pas, en général, dans les nitres du Pérou, la présence du brome, ni surtout celle du bromate sur lequel on n'a jamais, à ma connaissance, appelé l'attention. J'ai cru devoir rechercher si ces nitres contiennent du brome et sous quel état se trouve celui-ci; j'ai opéré sur les eaux mères de fabrication des nitrates provenant du Pérou et qui ont été obligeamment mises à ma disposition par M. Grandeau. Je me suis d'abord assuré de l'existence du brome dans ce liquide, ce qui n'a offert aucune difficulté, car ce corps s'y trouve en abondance. Mais, pour constater s'il est à l'état oxydé, il faut des précautions spéciales; en effet, dans un mélange qui contient de l'iodate, le bromure peut lui-même donner du brome libre par l'addition d'un acide faible; il faut donc, pour pouvoir faire la réaction, séparer l'iodate; une fois celui-ci éliminé, l'addition d'un acide faible au mélange qui contient l'iodure et le bro-

mure ne donne plus naissance à du brome libre qu'autant que celui-ci se trouve en partie à l'état oxydé. Cette séparation de l'iodate peut se réaliser en introduisant dans le liquide à examiner un léger excès de sous-acétate de plomb qui précipite complètement l'acide iodique et imparfaitement l'acide bromique. Ce dernier reste en grande partie dans la liqueur. On peut ainsi le séparer et le concentrer dans un liquide d'où l'excès de plomb a été éliminé par une addition suffisante de sulfate de soude. En opérant de cette manière sur les eaux mères des nitrates du Pérou, on peut y constater la présence du bromate ou tout au moins de combinaisons oxygénées du brome. Les gisements de nitre contiennent donc non seulement de l'iode, mais aussi du brome à l'état oxydé.

Ces faits m'ont porté à rechercher si, de même que le ferment nitrique agit sur l'iode, pour le faire entrer en combinaison avec l'oxygène, il agit sur le brome d'une manière analogue; on a donc répété sur le bromure de potassium les expériences précédemment décrites sur l'iodure, et l'on a vu que le bromure de potassium introduit dans un liquide approprié, qui est soumis à une nitrification active dans les conditions dans lesquelles on a pu réaliser l'oxydation de l'iode, a donné également naissance à des combinaisons oxygénées. En effet, le liquide nitrifié ayant été évaporé à un petit volume et absorbé par un fragment d'amidon a donné, par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique dilué, la réaction si sensible du brome qui se produit, lorsqu'on opère sur un mélange de bromate et de bromure. Traité de la même manière, le bromure seul, soit en dissolution dans l'eau, soit ajouté après coup à un liquide nitrifié dans les mêmes conditions, mais en l'absence de bromure, ne donne rien.

La réaction obtenue avec le milieu nitrifié en présence du bromure indique donc bien l'existence d'un composé oxygéné de brome. Quant à l'état d'oxydation auquel se

trouve le brome après avoir subi l'action de ferment nitrificateur, il est difficile à déterminer : il paraît y avoir principalement du bromate. Cependant des traces de composés moins oxygénés prennent naissance ; on les reconnaît aux vapeurs bromées qui se dégagent lorsqu'on chauffe, ou quelquefois même à froid. En outre, le liquide nitrifié alcalin peut donner directement avec l'amidon la réaction si sensible du brome.

Le bromure de potassium, de même que l'iodure, est donc entraîné dans le mouvement général de l'oxydation qui se produit sous l'influence du ferment nitrique.

L'action du brome sur l'amidon est presque aussi nette que celle de l'iode ; elle est un peu moins sensible et diffère de la première par la magnifique coloration aurore qu'elle communique à l'amidon. Pour la produire, on emploie un procédé qui ressemble presque entièrement à celui dont on se sert pour déceler l'iode. Le liquide, concentré à un volume de deux ou trois gouttes, est placé dans un verre de montre avec un petit fragment d'amidon. Quand ce liquide a été absorbé entièrement, on verse sur l'amidon une goutte de réactif approprié :

Pour un bromure une goutte d'acide azotique fumant (contenant des vapeurs nitreuses);

Pour un mélange de bromure et d'une combinaison oxygénée de brome, de l'acide sulfurique à $\frac{1}{3}$.

Pour un composé oxygéné de brome seul, l'acide sulfurique à $\frac{1}{3}$ avec une trace de solution réductrice; le protochlorure d'étain dissous dans vingt fois son poids d'eau a donné les meilleurs résultats.

La coloration aurore ne se manifeste pas toujours immédiatement : quelquefois aussi elle ne se produit pas dans toute la masse de l'amidon ; il faut donc attendre quelque temps, soit dix minutes ou un quart d'heure, et si, à ce moment, la coloration ne se manifeste pas à l'extérieur, on écrase le morceau d'amidon avec une baguette, pour voir

si l'intérieur seul est coloré, ce qui arrive fréquemment.

Cette réaction se produit, alors même qu'il y a un mélange de composés iodés et bromés. On voit dans ce cas apparaître côte à côte les stries bleues caractérisant l'iode et les stries couleur aurore très pure caractérisant le brome.

Tentatives pour obtenir l'oxydation du chlore.

Les expériences qui précèdent ont montré que les bromures et les iodures s'oxydent sous l'influence de l'organisme nitrifiant ; l'analogie qui existe au point de vue des fonctions chimiques entre le brome et l'iode d'un côté et le chlore de l'autre justifie les tentatives que nous avons faites pour produire l'oxydation des chlorures sous l'influence des ferments du sol. Il semblerait en effet peu étonnant de voir cet organisme transporter l'oxygène sur le chlore après l'avoir transporté sur le brome et sur l'iode. Ces deux derniers n'existent qu'à l'état de traces à la surface des continents, et les faits d'oxydation naturelle qui s'y rapportent doivent être extrêmement limités ; mais le chlore est abondant, même à la surface des continents ; tous les sols en renferment des quantités plus ou moins grandes ; si l'organisme nitrifiant agissait sur les chlorures de la même manière qu'il agit sur les bromures et les iodures, on devrait s'attendre à voir se produire dans le sol, outre les combinaisons oxygénées stables du chlore, des composés intermédiaires pouvant donner naissance à un dégagement de vapeurs chlorées. Si ce phénomène, dont les analogies nous permettent de soupçonner l'existence, se produit réellement, il doit s'exercer sur une vaste échelle et l'on pourra avoir à en tenir compte dans l'explication de faits qui ont été jusqu'à présent attribués à l'ozone.

L'importance qu'auraient des résultats affirmatifs de cette hypothèse m'a engagé à entreprendre une série d'expériences ayant pour but de rechercher si l'action oxydante du ferment nitrique peut également s'exercer sur les chlo-

rures. Ces expériences n'ont pas jusqu'à présent abouti à un résultat positif; mais elles se continuent et je crois devoir indiquer dans quel sens elles sont dirigées.

Des essais faits dans des conditions analogues à celles dans lesquelles on a oxydé l'iode et le brome ont été exécutés de telle sorte que l'air qui avait passé sur le milieu nitrifiant pouvait entraîner et laisser, dans un barboteur à nitrate d'argent, le chlore ou les composés chlorés qui eussent pu se produire. Dans d'autres expériences on a substitué au nitrate d'argent le réactif de Tromsdorff qui bleuit sous l'influence des plus petites quantités de chlore ou de composés oxygénés du chlore. D'autres enfin ont été instituées pour rechercher si, dans le milieu nitrifié dont les chlorures ont été enlevés par l'azotate d'argent, il existe encore des combinaisons chlorées.

Jusqu'à présent, rien ne nous autorise à affirmer la combinaison du chlore avec l'oxygène sous l'influence des ferments; mais nous continuons ces recherches en les variant et en nous plaçant dans les conditions les plus favorables.

Réduction des combinaisons oxygénées sous l'influence des organismes du sol.

On sait que, dans une terre contenant des nitrates et qu'on place à l'abri de l'oxygène, il se produit des phénomènes de réduction dus à l'intervention d'organismes microscopiques : le premier degré de cette réduction consiste dans la formation des nitrites. Dans certains cas, c'est du bioxyde d'azote qui prend naissance, dans d'autres du protoxyde d'azote et enfin quelquefois de l'azote libre.

M. Schlœsing a, depuis longtemps déjà, étudié les conditions de ce phénomène de réduction; plus récemment, MM. Gayon et Dupetit d'un côté, MM. Dehérain et Maquenne de l'autre, ont insisté sur l'intervention des organismes inférieurs dans ce phénomène.

Après avoir constaté les faits d'oxydation du brome et

de l'iode parallèles à la nitrification, nous avons également recherché s'il y avait des phénomènes de réduction s'exerçant sur les produits oxydés et semblables à ceux qui se produisent sur les nitrates.

Dans ce but nous avons mis en présence de terre, placée à l'abri de l'oxygène, des chlorates, des bromates et des iodates. Dans tous les cas examinés, la réduction s'est produite avec une grande rapidité et a été complète en très peu de temps. Ces faits de réduction sont cependant rares dans la nature; car, en général, l'air atmosphérique circule dans les profondeurs du sol. Ce n'est que dans quelques cas spéciaux, comme dans celui de terres submergées pendant longtemps ou contenant des matières qui absorbent l'oxygène, telles que les pyrites, que ces phénomènes peuvent se produire.

Réduction du chlorate.

Dans un flacon de 500^{cc} de capacité, on a introduit 20^{gr} de terre, 1^{gr} de chlorate de potasse; le flacon a été rempli complètement, bouché hermétiquement et placé à l'étuve à 30° depuis le 25 octobre 1884 jusqu'au 15 novembre, c'est-à-dire pendant trois semaines.

Au moment de mettre cette expérience en train, on a pris la même quantité de terre, on l'a additionnée de la même quantité de chlorate de potasse et l'on a procédé à un lavage pour en éliminer les parties solubles. Il y avait dans cette solution le chlore primitivement contenu dans la terre à l'état de chlorure et les petites quantités de ce dernier qui pouvaient se trouver dans le chlorate. En ajoutant à cette solution un excès d'azotate d'argent, on précipite tout le chlore qui se trouve à l'état de chlorure, tandis que celui qui est à l'état de chlorate reste en dissolution; si nous faisons la même opération après que le phénomène de réduction a pu se produire, nous devons trouver une augmentation dans la quantité de chlorure d'argent recueilli, et cette augmentation correspond au

chlore de chlorate réduit. Mais, dans ce dosage du chlore, nous avons employé des précautions spéciales; nous avons évité avec intention d'aciduler le liquide par l'acide azotique, pour la précipitation du chlorure d'argent; ce n'est donc pas seulement le chlorure d'argent qui s'est précipité : il pouvait y avoir en même temps un peu d'argent réduit, des combinaisons organiques d'argent, enfin des traces de phosphate, de carbonate et d'oxyde d'argent. Le précipité complexe recueilli peut être traité de deux manières pour le dosage du chlorure qu'il contient. On peut le faire bouillir avec de l'acide azotique concentré, le recueillir sur un filtre en éliminant par le lavage les produits qui l'accompagnent. On peut encore mélanger le chlorure brut recueilli avec un excès de carbonate de soude et chauffer de manière à former du chlorure de sodium dans lequel on peut déterminer le chlore facilement. En suivant ces procédés, nous avons obtenu les chiffres suivants :

	gr
Chlore existant originairement à l'état de chlorure	0,002
» trouvé à la fin de l'expérience	0,280
» du chlorate transformé »	0,278
» contenu dans le chlorate ajouté.....	0,282

Dans cette expérience tout le chlore de chlorate est donc revenu à l'état de chlorure.

D'autres expériences, instituées de la même manière, ont donné des résultats semblables.

Réduction du bromate.

On a placé dans les mêmes conditions de la terre à laquelle on avait ajouté du bromate de potasse. Au bout de quelques jours, on pouvait constater, par l'apparition de vapeurs de brome, dégagées sous l'influence d'un acide faible, qu'une partie de bromate a été transformée en bromure. En laissant l'expérience se poursuivre pendant plus longtemps, on constate qu'au bout de quelques semaines

le bromate est tout entier revenu à l'état de bromure. On a recherché, avant que la réduction fût complète, la présence de produits intermédiaires, tels que l'acide hypobromeux qui se produit dans le phénomène inverse.

Dans ce but, on a évaporé à sec le liquide réduit et l'on a chauffé le résidu ; mais on n'a pas pu constater la formation de vapeurs bromées caractérisant l'acide hypobromeux, ni la coloration caractéristique donnée par ce dernier avec l'amidon, même dans un milieu alcalin.

Le bromate paraît donc revenir directement à l'état de bromure.

Réduction de l'iodate.

On a placé dans les mêmes conditions de l'iodate de potasse et l'on a obtenu des phénomènes tout pareils ; au bout de peu de jours, il se produit de l'iodure, au bout de quelques semaines la réduction est complète. Ici encore, il n'a pas été possible de saisir un état intermédiaire, tel que l'acide hypoiodeux.

Les organismes réducteurs qu'on a rencontrés dans ces terres placées à l'abri du contact de l'air sont nombreux ; ils sont les mêmes que ceux auxquels MM. Gayon et Dupetit attribuent la réduction des nitrates.

Mais j'ai, en outre, constamment trouvé en abondance des organismes qui paraissent identiques avec ceux de la nitrification, et qui, mis à l'abri du contact de l'air, jouent peut-être là un rôle inverse de celui qui leur est habituel dans la nature.

Signification de la présence des iodates et des bromates dans les nitrates du Pérou.

Si nous appliquons aux gisements de nitrate de soude quelques-uns des faits qui précèdent, nous pouvons expliquer la présence si singulière de combinaisons oxygénées de l'iode et du brome dans ce sel, par l'intervention

de la nitrification, qui, comme nous l'avons constaté, peut opérer cette oxydation. Il nous est difficile d'attribuer à une autre cause qu'à l'action du ferment nitrique ce fait si anormal; en dehors de réactions chimiques que nous pouvons produire dans le laboratoire, mais qui ne se réalisent pas à notre connaissance dans la nature, on ne voit pas de cause de production de ces combinaisons oxygénées.

Cette action exclusive du ferment nitrique pour la production d'un côté du nitre, de l'autre des iodates et bromates, présente de l'intérêt au point de vue de la formation des gisements de nitre et nous permet d'attribuer au même phénomène la formation et la présence simultanée de ces deux corps.

Si nous admettons donc que le nitre est le produit de l'oxydation des matières organiques azotées sous l'influence du ferment nitrique et que les iodates et les bromates sont dus à la même action, s'exerçant sur des iodures et des bromures, nous sommes conduits à admettre l'intervention de l'élément marin, qui contient des iodures et des bromures, à une époque qui a coïncidé avec la formation du nitre. Quoique ces gisements soient élevés au-dessus du niveau de la mer, cette intervention ne présente rien de paradoxal, puisque nous trouvons le sel marin en grande abondance dans ces gisements. Il est probable qu'un phénomène de soulèvement a élevé ces gisements à la hauteur relativement grande qu'ils occupent au-dessus du niveau de la mer. Ce que nous voulons retenir ici, c'est l'existence dans les nitrates de grandes quantités de sel marin et de quantités notables d'iode et de brome, qui témoignent d'une intervention des éléments marins, intervention qui a eu lieu avant ou pendant la nitrification, puisque l'iode et le brome, apportés par la mer, ont subi l'action oxydante du ferment nitrique pour se transformer en iodate et bromate, en même temps que se produisaient les nitrates. Il s'agit maintenant de recher-

cher à quel état l'élément marin est intervenu. Nous pouvons concevoir que l'eau de mer seule à son état de concentration naturelle a été en contact avec la matière organique nitrifiable ; mais peut-être aussi et plus probablement encore, en raison de l'abondance de l'iode, sont-ce des eaux plus concentrées, eaux mères des marais salants, préalablement débarrassées de cristaux de sel marin, ou en contenant encore dans leur masse.

Nous savons par des expériences antérieures, faites en commun avec M. Schlœsing, que l'eau de mer n'entrave pas la nitrification ; ainsi du terreau mis en suspension dans de l'eau de mer que traversait un courant d'air a nitrifié aussi bien qu'en présence d'eau seule. J'ai voulu pousser cet essai plus loin et j'ai mis en contact avec du terreau nitrifiable des cristaux de sel marin bruts, en quantités telle que le liquide imbibant le sol fût à l'état de saturation.

Première expérience.

50gr de terreau contenant originairement acide nitrique 0gr,011, mis en contact avec 20gr de sel marin gris en poudre, qu'on y a intimement mélangés, ont été laissés pendant trois mois à la température ordinaire dans un flacon où l'air pouvait se renouveler. Au bout de ce temps, il y avait :

	Acide nitrique.
	gr
Dans le mélange.....	0,034
Avant »	0,011
Formé en présence du sel marin..	0,023

La présence du sel marin n'a donc pas empêché la fermentation nitrique.

Deuxième expérience.

50gr du même terreau contenant 0gr,011 de nitrate ont été arrosés avec de l'eau de mer concentrée, jusqu'à déposer les deux tiers du sel marin qu'elle renfermait originairement.

Au bout de trois mois, le terreau imprégné, mais non recouvert, de cette eau mère concentrée, contenait :

Acide nitrique	0,028
» formé en présence de l'eau mère	0,017

Ainsi la présence des eaux mères n'empêche pas le fonctionnement de l'organisme nitrifiant.

La présence de certains sels solubles, autres que ceux contenus dans l'eau de mer, est également sans action sur la nitrification. Ainsi se comportent les produits de la nitrification elle-même, nitrates de chaux, de soude, de potasse, dont la présence, même en grande quantité, n'entrave pas la nitrification ultérieure, à tel point que toute la matière organique peut être transformée, malgré la présence de quantités énormes de nitrates déjà formées.

Si donc, d'un côté, nous constatons dans les gisements de nitrate les éléments caractéristiques des eaux marines et si, d'un autre, nous montrons que ces eaux marines, soit par elles-mêmes, soit par le sel qu'elles déposent, soit par les eaux mères auxquelles elles peuvent donner naissance en se concentrant, ne mettent pas une entrave au fonctionnement de l'organisme nitrificateur, nous sommes en droit d'affirmer l'intervention des éléments marins dans la formation des gisements de nitrate.

L'état d'oxydation du brome et de l'iode, amenés par ces éléments marins, est une preuve que cette intervention a eu lieu au cours même de la nitrification, puisque l'organisme nitrificateur a agi sur ces deux corps en même temps que sur la matière azotée qu'il transformait en nitrate.

Double décomposition entre l'azotate de chaux et le chlorure de sodium.

On sait que, lorsqu'on mélange des solutions de deux sels dont l'acide et la base sont différents, de telle sorte qu'il y ait quatre éléments en présence, sans qu'il y ait double décomposition apparente, caractérisée par la formation d'un précipité, il se forme cependant une double décomposition

véritable qui échappe à un examen superficiel. Ainsi, si nous mélangeons des solutions d'azotate de chaux et de chlorure de sodium, il y a échange de base et d'acide dans une certaine proportion, et il existe en réalité dans ce mélange de l'azotate de chaux et du chlorure de sodium, en même temps que du chlorure de calcium et de l'azotate de soude.

Il se forme ainsi un équilibre qui sera constant aussi longtemps que les conditions resteront identiques. Mais, lorsque les solutions approchent du degré de saturation et que des variations de température peuvent intervenir, il arrive que l'un ou l'autre des quatre sels en présence vient à cristalliser. En enlevant les eaux mères, on peut isoler les cristaux qui peuvent être différents des deux sels mis primitivement en présence, étant le résultat d'une double décomposition.

Le même fait peut se produire, lorsque nous évaporons la solution jusqu'au point de concentration auquel elle dépose des cristaux, ou bien encore si nous la soumettons à l'évaporation spontanée.

Dans la pensée que le chlorure de sodium de l'eau de mer ou celui des eaux mères des marais salants aurait pu réagir sur l'azotate de chaux provenant de la nitrification des matières organiques azotées et que des circonstances dues à l'évaporation ou à des changements de température auraient pu donner naissance à des cristaux d'azotate de soude, se débarrassant par une sorte de drainage du chlorure de calcium correspondant à leur formation, nous avons mis en présence, dans un cristallisoir, des solutions de concentration égale (5 pour 100) de sel marin et de nitrate de chaux. Le liquide a été abandonné à l'évaporation spontanée; au bout de quelques semaines, des cristaux ont apparu sur les bords du vase; on a laissé leur formation se continuer plusieurs jours encore, puis on a décanté les eaux mères et essoré les cristaux.

L'analyse a montré que la chaux était presque entièrement absente de ces cristaux qui consistaient essentiellement en un mélange de chlorure de sodium et d'azotate de soude. En effet, on y a trouvé pour 100 :

Azotate de soude.....	47,3
Chaux à l'état d'azotate ou de chlorure.....	2,7

Le reste était du chlorure de sodium.

Ces cristaux se rapprochent donc beaucoup, par les proportions relatives d'azotate de soude et de chlorure de sodium qu'ils renferment, des nitrates bruts qu'on trouve dans les gisements des côtes de l'océan Pacifique. En lavant ces cristaux avec de petites quantités d'eau, on les débarrasse complètement de la chaux qu'ils renfermaient.

On a donc pu de ce mélange d'azotate de chaux et de chlorure de sodium retirer en nature du nitrate de soude.

D'autres expériences entreprises dans des conditions différentes, soit en mettant en contact les sels légèrement humectés et abandonnés à eux-mêmes pendant un temps assez long, soit en laissant des solutions très concentrées refroidir brusquement, soit encore en les soumettant à des évaporations rapides, ont toujours permis d'éliminer la chaux dans les eaux mères et d'obtenir des cristaux de nitrate de soude plus ou moins mélangés de sel marin.

L'explication d'une action de l'eau de mer ou d'eau de marais salants, sur les nitrates de chaux produits par la fermentation nitrique, ressort sans difficulté de la réaction que nous venons d'exposer.

Les faits sont les mêmes, lorsque cette double décomposition s'effectue au sein de la terre ; mais là, sous l'influence de l'humidité atmosphérique et de la pluie, les produits les plus déliquescents, rendus liquides, descendent dans les parties inférieures du sol et sont ainsi enlevés par le drainage. On retrouve dans les parties supérieures des amas cristallisés constitués par le sel marin et

le nitrate de soude et dont la chaux a été complètement éliminée. On a également fait cette expérience sur des terres nitrées de l'Amérique du Sud, dans lesquelles la nitrification était encore en train de se développer aux dépens de la matière azotée de déjections animales et qui contenait déjà environ 30 pour 100 d'azotate de chaux.

On a arrosé cette terre d'un côté d'eau de mer et de l'autre d'eau de mer concentrée jusqu'à formation de cristaux de sel marin, cette dernière devant représenter des eaux mères de marais salants, et l'on a constaté que non seulement la nitrification n'était pas arrêtée, ni le ferment nitrique tué, mais encore qu'il se produisait, par l'action successive de l'évaporation et de l'arrosage naturel ou artificiel, des masses cristallines formées toujours de ce mélange de nitrate de soude et de chlorure de sodium que nous rencontrons constamment dans les gisements naturels.

Le nitrate de soude a donc été formé par une double décomposition entre le nitrate de chaux et le chlorure de sodium.

Localisation des nitrates dans les terrains qu'ils occupent.

Ce qui précède n'explique pas pourquoi les gisements de nitrate de soude du Pérou se trouvent réunis en si grande quantité dans des terrains sablonneux ou compacts, dans lesquels les conditions nécessaires à la nitrification ne se trouvent pas réunies. Dans nos études sur la formation des terres nitrées, nous avons montré que partout où l'on peut saisir, en pleine activité, cette nitrification énergique qui donne naissance à de grandes masses de nitrate, on trouve, comme derniers témoins d'une origine animale, des quantités considérables de phosphate de chaux, qui montrent que le nitre s'est formé sur place. Si les eaux interviennent, elles dissolvent le nitrate qui se transporte

ainsi et peut, par l'évaporation, se concentrer dans d'autres lieux ; le phosphate étant insoluble reste dans les endroits qu'il occupait primitivement. On rencontre fréquemment des gisements de guano phosphaté qui se trouvent dans ces conditions. Ce phénomène du déplacement du nitre est fréquent ; il s'effectue constamment sous nos yeux, nous le voyons produire les efflorescences qu'on trouve sur les murs. Or, dans les terres qui contiennent des amas de nitrate de soude, on ne trouve pas les quantités considérables de phosphate qui accompagnaient l'azote lorsque celui-ci se trouvait à l'état de déjections animales ; il faut donc admettre que ce nitrate ne s'est pas formé sur place, que, dissous par les eaux, il a quitté son lieu d'origine et qu'il s'est concentré par évaporation dans les terrains qu'il occupe actuellement.

Après avoir effectué ainsi la synthèse des phénomènes qui ont concouru à la formation des gisements de nitrate de soude et en particulier de ceux du Pérou, nous pouvons résumer, dans les conclusions suivantes, le résultat de nos recherches :

1° Les gisements doivent leur origine à l'azote des matières organiques oxydées sous l'influence du ferment de la nitrification.

2° L'eau de mer ou, peut-être, l'eau mère de marais salants a été en contact avec ces matières pendant le cours même de la nitrification.

3° Le nitrate de soude est produit par une double décomposition entre le nitrate de chaux originairement formé et le sel marin.

4° Le nitrate ne s'est pas formé dans les terrains qu'il occupe actuellement, il s'y est concentré après avoir quitté son lieu d'origine.

SUR LA DISSÉMINATION DU FERMENT NITRIQUE ET SUR SON RÔLE DANS LA DÉSAGRÉGATION DES ROCHES;

PAR M. A. MÜNTZ.

Les roches subissent incessamment des actions désagrégeantes qui détachent de leur surface des particules, dont l'accumulation constitue les éléments terreux.

Parmi ces actions, il en est une dont l'importance est difficile à apprécier, mais qui est loin d'être négligeable : c'est celle de la végétation. Que ce soient les végétaux supérieurs, agissant par leurs racines, ou des plantes cryptogamiques, dont les cellules s'attachent à la roche, un effet de même ordre se produit.

Sur les surfaces nues des rochers, principalement dans les hautes montagnes, nous voyons en abondance les lichens attachés à la pierre, sans aucune interposition de terre végétale. Ces plantes exercent sur les éléments de la roche une action chimique, en même temps qu'une action mécanique, et contribuent à séparer les éléments minéralogiques agglomérés.

Quoique ces causes soient d'une faible intensité dans un temps considéré, leur effet ne saurait être négligé; comme toutes les causes lentes mais continues, elles opèrent des modifications qui deviennent importantes par leur durée.

La plupart des faits géologiques auxquels nous devons attribuer l'aspect actuel des couches superficielles de l'écorce terrestre ont procédé de cette manière.

La similitude de fonctions entre les plantes cryptogamiques dont l'effet est visible et les organismes microscopiques, dont M. Pasteur nous a fait connaître le rôle considérable dans la nature, m'a engagé à rechercher si ces

derniers ne pouvaient pas, au même titre que les lichens, contribuer à agir sur la surface des roches pour opérer la séparation de leurs éléments, et être ainsi une des causes qui désagrègent la charpente solide de la croûte terrestre, pour former les particules fines constituant la terre végétale.

Mes recherches, dirigées dans ce sens, ont eu pour origine l'étude de la dissémination du micrococcus de la nitrification, dont nous avons signalé l'existence, M. Schlœsing et moi, il y a plus de dix ans.

Frappé de ce fait, que ce ferment existe à la surface de la terre dans les conditions les plus diverses, et à tel point abondant qu'il serait difficile de trouver une parcelle terreuse qui n'en fût pas envahie, j'ai été amené à le chercher sur les roches dénudées des hautes montagnes et à lui attribuer une action dans les faits qui concourent à les transformer en parties sableuses.

Quoique les organismes généralement répandus à la surface de la terre soient nombreux, je ne m'attacherai dans ce travail qu'au ferment nitrique, qui est le véritable possesseur de la partie superficielle de l'écorce terrestre, de celle qui est le siège des êtres vivants.

Partout où l'oxygène de l'air a accès, le ferment nitrique est le maître du terrain, ramenant incessamment les résidus de la vie animale et végétale à l'état minéral, sous forme d'acide carbonique, d'eau, d'acide nitrique.

On peut en constater la présence à l'aide du microscope. Cependant d'autres organismes, d'un rôle différent, lui ressemblent et pourraient être confondus avec lui. Mais la propriété de transformer en acide nitrique les composés azotés, propriété qui, jusqu'à présent, n'a été rencontrée que dans cet organisme, permet de le caractériser.

Les échantillons, prélevés avec les précautions voulues, ont servi à ensemencer des milieux stériles, dans lesquels on devait constater une nitrification.

Recherche de l'organisme nitrificateur sur les roches. — Depuis plusieurs années, j'ai profité de séjours dans

les montagnes, pour étudier la surface des roches au point de vue que je viens d'exposer. Il y avait un intérêt particulier à se placer en dehors de l'intervention de la terre végétale proprement dite, vrai foyer de nitrification ; la roche dénudée offrait un champ d'investigations devant donner des résultats d'une plus grande netteté.

Les échantillons ont été prélevés de préférence dans les endroits placés à l'abri des rayons solaires qui eussent pu tuer le ferment nitrique en opérant une dessiccation complète. On grattait la roche avec le bord d'un tube stérilisé, en y recueillant ce qui pouvait se détacher. Les parties superficielles friables étaient ainsi facilement obtenues. Les parties fines, dans les creux et les fissures, étaient aussi directement prises avec le tube.

Je citerai les principales localités dans lesquelles j'ai pu faire des observations :

1° Au sommet du pic du Midi, dans les Pyrénées. Une partie du massif est constituée par une roche calcaire, une autre par un schiste micacé.

La surface de la roche calcaire, ensemencée dans un milieu nutritif stérile, y a déterminé une nitrification abondante.

Les échantillons prélevés dans les fissures ont donné le même résultat, ainsi que les parties fines provenant de la désagrégation du calcaire, prélevées dans les anfractuosités et dans lesquelles aucune trace de végétation ne s'était encore montrée. Quant aux débris déjà transformés en terre végétale, ils étaient le siège d'une nitrification énergique. Le calcaire était littéralement envahi par le micrococcus sur toute sa surface et principalement aux endroits fissurés et abrités des rayons solaires et de l'action directe des pluies ([1]).

([1]) Il convient de dire qu'il y a plus de vingt ans M. A. Béchamp a signalé dans la craie des « *microzymas* » auxquels il attribue un rôle dans les fermentations lactique et butyrique.

2° La roche micacée a présenté les mêmes résultats; sur toutes les parties superficielles, dont la friabilité indiquait un commencement de désagrégation, ainsi que dans les éléments fins pris dans les interstices et les fissures, le ferment nitrique existait en abondance. Pendant mon séjour à l'observatoire du pic du Midi, on a fait sauter un rocher pour agrandir la terrasse; on a mis ainsi à nu des fissures qui étaient à plus de 1^m de profondeur de la surface; toutes étaient tapissées d'une couche de particules fines dans lesquelles l'organisme pullulait. Les parties désagrégées de cette roche magnésienne, constituant dans les creux des dépôts de terre, en étaient également remplies.

3° Des observations analogues ont été faites dans les Alpes. Des échantillons pris dans le massif du mont Rose, auprès du glacier de Goernergrad, sur des schistes micacés, présentaient toujours dans les parties friables de la surface, aussi bien que dans les parties fines déjà détachées, cet organisme si envahissant.

Les nombreux échantillons prélevés en divers points de ce massif montagneux et dans les vallées qui y conduisent étaient tous dans le même cas.

4° On a opéré des prises dans les montagnes entourant la vallée de Chamounix : le mont Blanc, aux stations des Grands-Mulets et de la Pierre-Pointue, ainsi qu'aux points intermédiaires (roches feldspathiques, protogyne), le Montanvers (schistes cristallins riches en orthose), la Flégère (roches contenant de l'amphibole et du talc).

Dans tous les cas on a trouvé le ferment nitrique, même sous les glaciers.

5° Il en a été de même au Saint-Gothard sur des schistes micacés et du gneiss, pris sur les flancs de la montagne ainsi que vers le sommet : surface des roches, particules désagrégées remplissant les fissures, sables amassés dans les creux étaient riches en organismes.

6° Un exemple intéressant a été fourni par une mon-

tagne bien connue des touristes et située dans l'Oberland bernois, le Faulhorn (roche pourrie), qui est formée par un schiste calcaire noir et friable, ayant l'aspect d'une masse en décomposition (néocomien et calcaire à nummulites); cette roche est littéralement envahie par le ferment nitrique, tant dans les parties superficielles que dans les couches sous-jacentes auxquelles il a été possible de pénétrer ($0^m,50$ à $0^m,60$). Il semblerait que dans ce cas la désagrégation de la roche soit due en majeure partie à cet organisme qui remplit sa masse.

7° Divers échantillons pris dans la vallée de Grindelwald, tant sur le calcaire que sur le granite et sur les schistes argileux, dans le voisinage des glaciers ou sous les glaces elles-mêmes, contenaient le même organisme.

8° Les roches volcaniques, prises au puy de Dôme (domite), au puy Griou (phonolite), et dans diverses autres stations de l'Auvergne, ont été examinées au même point de vue et ont donné des résultats affirmatifs. Les parties superficielles, surtout celles qui par leur disposition étaient moins sujettes à se dessécher complètement, les parties fines détachées de la roche, les accumulations formant de la terre végétale, ont donné des résultats identiques aux précédents.

L'examen a encore porté :

9° Sur les calcaires de l'Ardèche pris aux environs de Privas, dont les fissures et les creux sont remplis d'un sable calcaire où le micrococcus pullule.

10° Sur des granites des Vosges, les uns compacts, les autres en décomposition et friables (Jaegerthal, Alsace); ces derniers surtout sont riches en organismes jusque dans le sein de leur masse. Il est probable que ce n'est pas là une concordance fortuite et que ces êtres d'une si grande activité ne sont pas étrangers à la séparation des éléments minéralogiques.

11° Sur le grès vosgien pris aux environs de Nieder-

bronn (Alsace), sur le grès bigarré à Nehwiller (Alsace) les mêmes faits ont été observés.

Dans beaucoup d'autres localités qu'il n'y a pas d'intérêt à citer ici, des échantillons ont été prélevés, et toujours de préférence dans les parties non directement exposées aux rayons solaires. L'immense majorité des épreuves, presque la totalité, a donné les résultats positifs que je viens d'exposer.

La dissémination du ferment nitrique à la surface des roches, sa pénétration dans les fissures, son abondance dans les parties désagrégées sont des faits que nous devons retenir. Cherchons maintenant à expliquer comment ces organismes peuvent agir sur les éléments minéraux et contribuer à leur séparation.

Nous avons souvent eu l'occasion de constater que le ferment nitrique s'attache aux particules terreuses et qu'il les abandonne difficilement; il peut donc agir de la même manière que les lichens, soit par les sucs propres qu'il sécrète, soit mécaniquement en s'introduisant dans les petites fissures. L'acide carbonique qu'il produit exerce une action chimique; les nitrates auxquels il peut donner naissance ne sont peut-être pas sans influence sur la désagrégation.

Son abondance dans les roches en décomposition fait penser que son rôle est loin d'être négligeable et qu'il faut compter avec lui comme avec toutes les actions continues, même alors qu'elles sont très lentes.

Nous avons surtout recherché sa présence dans des conditions où la végétation ne peut pas se produire. En effet, dès que celle-ci apparaît, il se forme aussitôt de la terre végétale qui est toujours un foyer de développement de ferment, même alors que les conditions de la nitrification ne sont pas réalisées. En présence de ces terres, nos résultats eussent pu avoir moins de signification.

Mais, si nous sommes conduits à attribuer à ces orga-

nismes un rôle dans la désagrégation des roches, il faut admettre que son action se continue sur les éléments déjà divisés et contribue dans le sol à réduire en particules plus petites les fragments grossiers. Cette action aurait, au point de vue agricole, une importance considérable, car on sait que ce sont à peu près exclusivement les parties fines qui cèdent aux racines des plantes les substances minérales nutritives.

Le froid ne le tue pas : cela est à tel point vrai, au moins pour les températures les plus basses qui se produisent sous nos climats dans les montagnes, qu'on le retrouve en abondance et parfaitement vivant sous les glaces éternelles des glaciers, où la température ne s'élève jamais au-dessus de 0°.

Au pic du Midi, je l'ai retrouvé sous des neiges qui avaient persisté depuis plusieurs années.

Dans les Alpes, au mont Blanc, près des Grands-Mulets, la roche, après avoir été mise à nu par l'enlèvement de l'épaisse couche de glace qui la recouvrait, probablement depuis des milliers d'années, se trouvait couverte de ferment nitrique; toutes les parties désagrégées prises sous les glaces en contenaient un grand nombre.

Sur les glaciers du Grindelwald, dans l'Oberland bernois, j'ai pu faire la même constatation. Les parties de la roche recouvertes de glaces ont toujours ensemencé les milieux stériles.

On peut se demander si cet organisme, si abondant sous les glaces, est capable de se multiplier à cette basse température, ou s'il est là depuis l'origine du glacier, attendant, après un sommeil de milliers d'années, qu'une circonstance favorable lui permette de reprendre ses fonctions.

Mode de nutrition. — Mais, comme tous les organismes dépourvus de parties vertes, celui dont nous venons de nous occuper est incapable d'assimiler le carbone de l'acide

carbonique aérien ; il ne peut vivre et se multiplier qu'à la condition de trouver une matière carbonée, résidu de la vie organique. Dans la terre végétale, la matière carbonée est abondante : aussi est-ce là le milieu dans lequel il se développe de préférence ; mais sur les roches où nous l'avons observé, surtout sur celles qui sont placées au-dessus des limites de la végétation, on peut se demander quelle est la source de la matière carbonée qui lui sert d'aliment. La présence de cette matière carbonée est facile à constater. En chauffant, en vase clos, les particules de roche dans lesquelles nous avons trouvé le ferment, nous les avons toujours vues noircir par la formation de traces de charbon.

C'est dans l'air et les eaux météoriques que nous devons chercher l'apport de l'aliment carboné. On sait que les eaux pluviales contiennent des traces de substances organiques, non seulement en suspension, mais aussi en dissolution.

Au pic du Midi, à près de 3000^{m} d'altitude, les eaux de pluie et de neige donnaient toujours par l'évaporation un résidu contenant de la matière organique. J'ai montré qu'elles renferment également de l'alcool, aussi bien à cette altitude que dans les régions inférieures de l'atmosphère. Il y a donc là une source de carbone pour les organismes de hautes montagnes.

Il y en a une autre encore : c'est l'alcool qui existe à l'état de vapeurs dans l'air. Je rappelle ici qu'après avoir constaté que l'alcool se forme en notable quantité dans le sol, pendant la décomposition des résidus organiques, j'ai été amené à admettre que, en raison de sa volatilité, il se dégage dans l'air. Comment cet alcool, à l'état de vapeur, peut-il être utilisé par des êtres organisés fixés aux éléments terreux ?

Une expérience très simple m'a permis de me rendre compte de son absorption.

Dans un godet, on a placé des cendres de terreau, absolument dépourvues de matière organique et on les a ensemencées d'une trace de ferment nitrique. A côté de ce godet se trouvaient deux verres dont l'un contenait de l'alcool étendu de vingt fois son volume d'eau et l'autre une solution de carbonate d'ammoniaque à 1 pour 100. On a recouvert d'une cloche et abandonné pendant deux mois à une température de 25° à 30°.

La vapeur d'alcool et l'ammoniaque gazeuse qui se développaient dans l'atmosphère de la cloche étaient donc, avec les éléments minéraux du terreau calciné, les seuls aliments des ferments. A la fin de l'expérience, on a constaté que du nitrate s'était produit en quantité sensible dans cette terre, qui, chauffée en vase clos, a noirci, ce qui indique la formation de matière carbonée.

Non seulement le ferment a pu se nourrir et se développer aux dépens des éléments gazeux de cette atmosphère artificielle, mais encore il a pu les transformer, après les avoir fixés dans ses tissus, en une sorte de terreau analogue à celui qui résulte de la décomposition des résidus des êtres organisés.

Quant à la source de l'azote dont il a besoin pour son développement, nous la trouvons dans l'ammoniaque et les nitrates que renferment les eaux pluviales, ainsi que dans l'ammoniaque gazeuse de l'air.

Ce mode de nutrition permet à ces organismes de se développer en dehors des milieux où la vie végétale et animale laisse ses débris.

THÉORIE DE L'INDUCTION UNIPOLAIRE;

PAR M. E. EDLUND.

I.

L'augmentation ou la diminution d'intensité d'un pôle magnétique produit, dans un conducteur rapproché, une force électromotrice tendant à créer un courant électrique. Le rapprochement ou l'éloignement mutuel du pôle magnétique et du conducteur donnent également naissance à une force pareille, vu que l'action du pôle magnétique augmente ou diminue dans ce cas-ci comme dans le précédent. Les courants électriques provenant de cette cause sont dits, dans les deux cas, être dus à l'induction magnéto-électrique. Or, il est possible de produire, également à l'aide d'un pôle magnétique, des courants électriques sans que l'intensité magnétique soit augmentée ni diminuée, et sans que l'on rapproche ou que l'on éloigne le pôle et le conducteur l'un de l'autre. On dit alors que la production du courant électrique est due à l'induction unipolaire, expression qui n'est appropriée en aucune façon, vu que les conditions nécessaires à la production des premiers courants mentionnés ne sont pas applicables à la naissance des seconds, et qu'en outre le terme additionnel d'*unipolaire* est le produit d'un mode d'explication de l'origine des courants mentionnés qui ne possède actuellement aucune signification. Ces courants ne proviennent pas d'une induction dans le sens propre et primitif de ce terme, mais ils paraissent plutôt, comme il sera montré plus bas, avoir une origine magnéto-électrique, c'est-à-dire être dus à l'effet direct de l'aimant sur un courant électrique. C'est principalement en Allemagne que la théorie de l'induction dite

unipolaire a été développée, et que des essais ont été tentés pour la défense de cette théorie contre les objections qu'elle a soulevées dans ces derniers temps.

Une notion correcte de la vraie cause et de la nature de l'induction unipolaire est d'une importance toute spéciale en présence des résultats qui en peuvent être déduits pour l'explication de plusieurs phénomènes naturels. J'essayerai, en conséquence, de montrer, dans les pages qui suivent, que la théorie admise jusqu'ici pour les phénomènes d'induction unipolaire est en opposition avec le principe de la conservation des forces, et qu'elle doit, par conséquent, être considérée comme erronée ; je ferai voir en outre, d'une façon plus complète que cela n'a eu lieu jusqu'à ce jour [1], que la théorie du même phénomène exposée par moi, il y a quelques années, peut être déduite du même principe, et qu'elle doit, par conséquent, conduire à des résultats sûrs.

II.

Pour fixer les idées, nous allons partir d'un exemple concret, qui peut être considéré comme exemple typique de l'induction unipolaire en général. Soient *sn* (*fig.* 1) un aimant cylindrique ayant le pôle sud en *s* et le pôle nord en *n*, et *ab* la section, dans le plan du papier, d'un manchon entourant concentriquement l'aimant, manchon très mobile, comme l'aimant même, et pouvant être mis en rotation autour de l'axe de ce dernier. *bcda* représente un fil métallique glissant de ses deux extrémités contre le bord supérieur et le bord inférieur du manchon, et dans lequel on peut introduire un galvanomètre. Les expé-

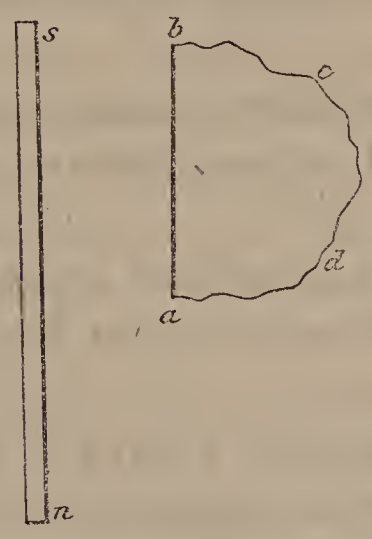
---

[1] *Bulletin* (*Öfversigt*) *des travaux de l'Acad. roy. des Sciences de Suède pour* 1877; *Wied. Ann.*, t. II, p. 347; *Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Acad. roy. des Sciences*, t. XVI (1878); *Phil. Mag.*, V, 6, p. 289 (1878); *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 47 (1879).

riences faites à des reprises différentes par plusieurs physiciens ont, comme on le sait, conduit aux résultats suivants :

1. Si le manchon, vu d'en haut, est seul mis en rotation en sens contraire des aiguilles d'une montre, on obtient un courant induit allant dans la direction *abcda*. Si la rotation s'effectue dans le sens opposé, le courant

Fig. 1.



ira également dans le sens opposé. L'intensité du courant est proportionnelle à l'intensité de l'aimant et à la vitesse du manchon.

2. Si le manchon et l'aimant sont en rotation du même côté avec la même vitesse angulaire, ou, en d'autres termes, s'ils peuvent être considérés comme fixés l'un à l'autre, on obtient un courant de la même intensité et de la même direction que dans le cas précédent. L'aimant pourra être en rotation dans un sens quelconque et avec une vitesse plus ou moins grande à la même fois que le manchon, le courant d'induction sera toujours le même que si le manchon se trouvait seul en rotation.

3. Si l'aimant est en rotation, tandis que le manchon est au repos, il ne se produit pas de courant dans le circuit.

4. Si, sans subir de modification dans leur position mutuelle, le manchon et le fil métallique se trouvent en rotation autour de l'aimant, il n'en résulte aucun courant. Si l'on enlève le manchon et que l'on mette en contact l'un des bouts du fil avec l'un des pôles, et l'autre vers le milieu de l'aimant, il en résulte un courant lorsque le fil métallique est seul en rotation. Au contraire, le courant disparaît, si l'aimant et l'électrode sont en rotation dans le même sens et avec la même vitesse angulaire. (Expériences de M. le professeur F. Exner et de Czermak.)

Partant de la théorie en vigueur jusqu'ici, on a essayé de donner les explications suivantes aux résultats de ces expériences :

1. Le courant obtenu dans le cas n° 1 est produit par des forces électromotrices ayant leur siège dans le manchon en rotation.

2. Le courant produit d'après le n° 2, quand l'aimant et le manchon se trouvent en rotation du même côté avec la même vitesse angulaire, ne peut pas, suivant l'ancienne théorie, être produit par des forces électromotrices ayant leur siège dans le manchon; car elle admet comme un axiome qu'un aimant est incapable de produire de l'induction dans un conducteur avec lequel il est réuni fixement ([1]). Cette théorie établit, en effet, que la force électromotrice naît dans le fil au repos *bcda*, et qu'elle est, dans son intensité et sa direction, égale à la force qui serait produite si le fil était en rotation dans la direction contraire avec la même vitesse angulaire, tandis que le manchon et l'aimant se trouveraient au repos. Si la vitesse angulaire de l'aimant est différente de celle du manchon,

---

([1]) Wiedemann, *Die Lehre von der Electricität*, t. IV, 1, § 67 et suiv. (Braunschweig, 1885); Wullner, *Lehrbuch der Exp. Physik*, t. IV, p. 896 (Leipzig, 1875), et plusieurs autres Ouvrages.

qu'on la désigne en ce cas par v_1 et celle du manchon par v_2, et que tous les deux aillent dans le même sens, leur vitesse relative sera $v_2 - v_1$. Or, la force électromotrice qui se produit dans le manchon même devra être proportionnelle à cette différence. Mais la rotation de l'aimant donnera naissance, dans le fil métallique au repos *bcda*, à une force électromotrice qui sera proportionnelle à $+ v_1$. Si l'on additionne ces deux expressions, la somme sera v_2, c'est-à-dire la même force électromotrice que si le manchon avait été seul en rotation.

3. L'ancienne théorie explique les résultats donnés sous le n° 3 par la supposition que la rotation de l'aimant provoque, dans le manchon, la naissance d'une force électromotrice égale à celle qui se produit dans le fil, mais agissant en sens inverse, ce qui rend l'intensité du courant égale à zéro.

4. Le résultat indiqué sous le n° 4 est expliqué d'une façon analogue.

Le fait que, dans le cas donné sous le n° 2, l'induction qui se produit dans le fil métallique au repos, quand l'aimant est en rotation autour de son axe, doit être égale à celle produite quand l'aimant est au repos, mais que le fil se trouve en rotation en sens inverse avec la même vitesse angulaire autour de l'aimant, peut, suivant cette théorie, s'appliquer de la manière suivante :

Les lignes de force admises par Faraday sont en rotation avec la même vitesse angulaire que l'aimant, et la force électromotrice produite est proportionnelle au nombre de lignes pareilles que le fil conducteur parcourt dans un temps donné.

Or, comme évidemment le fil rencontre un nombre égal de ces lignes, soit que l'aimant se trouve en rotation et le fil au repos, ou que ce soit celui-ci qui opère la rotation tandis que l'aimant est au repos, suivant cette hypothèse l'induction devra être égale dans les deux cas.

III.

Le seul moyen qui nous permette de donner une explication sûre de l'origine des courants en question nous est fourni par le principe de la conservation des forces, dont je vais maintenant me servir dans ce but.

On insère dans le fil conducteur *bcd* (*fig.* 1) une pile produisant un courant électrique, lequel passe par le circuit fermé dans la direction *abcda*. Par suite de l'action de l'aimant sur le courant qui traverse le manchon, celui-ci commence à se mettre, vu d'en haut, en rotation dans le même sens que les aiguilles d'une montre. Il y a lieu d'observer qu'ici l'aimant même n'entre pas en relation. Il peut, sans résistance appréciable, être tourné tant d'un côté que de l'autre par une force extérieure. Si, maintenant, l'on fait entrer le manchon au repos par un obstacle opposé, que l'on désigne en ce cas la force électromotrice par E, la résistance dans le circuit même par m, l'intensité du courant par I ; et enfin, si l'on nomme A l'équivalent calorique de l'unité de travail, la somme de toute la chaleur développée par la résistance dans le circuit sera égale à AI^2m, et la chaleur consommée [1] dans la pile pour la production du courant sera de même égale à AEI. Or, comme ces deux quantités doivent être égales, vu que le courant n'a pas effectué de travail extérieur, on aura

$$I^2m - EI = 0. \tag{1}$$

Si on laisse le manchon entrer en rotation, il se produira un travail mécanique extérieur, et le développement de la chaleur devra, par conséquent, être moindre qu'auparavant. Cela s'effectue par la production, dans le manchon en rotation, d'une force électromotrice envoyant un

---

[1] *Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Acad. roy. de Suède*, t. XIV ; *Pogg. Ann.*, t. CLIX (1876) ; *Phil. Mag.* (5), t. III.

courant en sens inverse du courant de la pile. Si l'on désigne ce courant par i, le développement de la chaleur sera en ce cas

$$A[(I-i)^2 m - E(I-i)] = A(I^2 m - EI - 2Iim + i^2 m + Ei).$$

En d'autres termes, si l'on a égard à l'équation (1), il se produit dans le circuit fermé une perte de chaleur égale à

$$(2) \qquad A im(I-i).$$

La valeur du travail extérieur effectué devra donc être équivalente à cette perte.

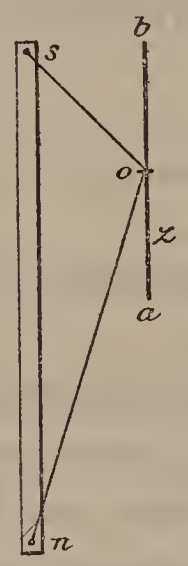
En conformité de la loi de Biot-Savart, un pôle magnétique agit sur un élément de courant avec une force égale à l'intensité du pôle divisée par le carré de la distance jusqu'à l'élément, et multipliée aussi bien par l'intensité du courant et la longueur de l'élément que par le sinus de l'angle α formé par l'élément et la ligne de jonction entre le pôle et l'élément; la direction de cette force est la normale du plan passant par le pôle et l'élément. Si la direction du mouvement de l'élément décrit un angle φ avec la normale en question, on obtient naturellement la composante de la force le long de la direction du mouvement, en multipliant en outre l'expression par $\cos\varphi$. Si l'on désigne la vitesse de l'élément par h, l'intensité du pôle par M et l'intensité du courant par $(I-i)$, et enfin la distance entre le pôle et l'élément par ρ, on aura, comme expression du travail mécanique dû à l'action du pôle sur un élément de courant dz,

$$(3) \qquad \frac{M(I-i)}{\rho^2} \sin\alpha \cos\varphi . h\,dz .$$

Dans la *fig.* 2, *sn* représente un aimant et *ab* un man-

chon par lequel un courant $(I - i)$ passe de a à b. La distance entre les pôles comporte $2l$, et la longueur de ab est égale à la moitié de cette distance, soit l; enfin, le rayon du manchon $= r$. Nous considérons maintenant un élément dz du manchon, situé au point o de la dis-

Fig. 2.



tance z de a. La distance ρ du pôle sud à dz est alors égale à $\sqrt{r^2 + (l - z)^2}$, et le sinus $a = \frac{r}{\sqrt{r^2 + (l - z)^2}}$. La normale du plan passant par le pôle sud et par l'élément, coïncidant avec la direction de mouvement du manchon $\cos\varphi$ sera égal à 1. Si le manchon se meut avec la vitesse h, le travail effectué pendant l'unité de temps par l'action du pôle sur le courant en dz sera égal à

$$\frac{M r (I - i) h \, dz}{[r^2 + (l - z)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

D'une façon analogue, on obtient pour le pôle nord

$$\frac{- M r (I - i) h \, dz}{[r^2 + (l + z)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

Par intégration de ces expressions entre $z = 0$ et $z = l$,

on aura, pour la totalité du manchon,

$$(4) \qquad \frac{2\,\mathrm{M}\,l}{r}(\mathrm{I}-i)\left[\frac{1}{(l^2+r^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{(4\,l^2+r^2)^{\frac{1}{2}}}\right], \quad \ldots.$$

En multipliant cette expression par A, on reçoit la quantité de chaleur correspondant au travail en question.

On a, par conséquent, des formules (2) et (4),

$$im(\mathrm{I}-i)=2\,\mathrm{M}(\mathrm{I}-i)\,h\,\frac{l}{r}\left[\frac{1}{(l^2+r^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{(4\,l^2+r^2)^{\frac{1}{2}}}\right].$$

Si l'on retire la pile de circuit et que, par suite, $\mathrm{I}=0$, l'équation qui précède continue néanmoins à être applicable, si le manchon est maintenu en rotation par une force mécanique extérieure, de façon que h ne devienne pas égal à zéro. Dans cette forme, l'équation montre que le carré de l'intensité du courant induit, multiplié par la résistance qui se trouve dans le circuit, est égal au travail mécanique consommé pour la rotation du manchon. Si ce travail est égal à zéro, l'intensité du courant sera aussi égale à zéro.

Si l'on suppose que le manchon ne consiste qu'en un élément de circuit Δs, on obtiendra, en posant les expressions (2) et (3) égales entre elles, après que la première aura été divisée par A et I rendu égal à zéro, la loi suivante pour l'induction dans un élément de circuit en rotation autour d'un pôle magnétique

$$i^2 m=\frac{\mathrm{M}}{\rho^2}\,i\sin\alpha\cos\varphi\,h\,\Delta s$$

ou

$$(5) \qquad im=\frac{\mathrm{M}}{\rho^2}\sin\alpha\cos\varphi\,h\,\Delta s.$$

Par conséquent, quand un élément de circuit est en rotation autour d'un pôle magnétique, le courant induit

qui en résulte est proportionnel à l'intensité magnétique à l'endroit où l'élément se trouve, multipliée par le sinus de l'angle que l'élément de circuit forme avec la ligne de jonction entre l'élément et le pôle, par le cosinus de l'angle entre la direction de rotation de l'élément et la normale du plan passant à travers l'élément et le pôle, et enfin par la vitesse et la longueur de l'élément. Il y a lieu de faire observer à cet égard que h ne désigne pas la vitesse angulaire de l'élément de circuit, mais la longueur de chemin que l'élément parcourt dans l'unité de temps. Sans consommation de travail mécanique, il ne peut se produire de courant d'induction avec le développement de chaleur qui en résulte.

Quand l'élément de circuit se meut dans un champ magnétique constant et homogène, comme, par exemple, celui dû à la composante horizontale du magnétisme terrestre, Helmholtz et W. Thomson ([1]) ont obtenu la même expression pour le courant induit que celle contenue dans l'équation (5) précédente. Il est aussi évident que ces formules doivent être égales dans les deux cas, vu que l'action d'un pôle magnétique sur un élément de circuit qui se meut à une distance invariable du pôle doit continuellement être d'égale grandeur, et que, par conséquent, on se trouvera en présence des mêmes conditions que lorsque l'élément se mouvait dans un champ magnétique homogène.

IV.

La loi donnée ci-dessus dans la formule (5) pour l'action inductrice d'un pôle magnétique sur un élément de circuit en mouvement n'indique pas de quelle manière le courant se produit, ni la relation de ce phénomène avec d'autres phénomènes électriques. Je vais maintenant proposer une autre formule indiquant cette relation, tout

---

([1]) Blavier, *Des grandeurs électriques*, p. 358 (Paris, 1881).

en étant en même temps d'un emploi plus commode, et prouver mathématiquement que cette nouvelle formule peut se déduire de la formule (5).

Je me suis figuré que l'induction se produit de la manière suivante : si le courant électrique consiste réellement dans le transport d'un fluide, dès que l'élément de circuit entre en mouvement, ce fluide sera entraîné avec lui dans la direction du mouvement et produira ainsi un courant sur lequel un pôle magnétique agit en vertu de la loi connue de Biot-Savart. Soient β l'angle décrit par la direction du mouvement avec la ligne unissant l'élément de circuit au pôle, et ψ l'angle que l'élément de circuit forme avec la normale du plan passant par la direction du mouvement et la ligne de jonction entre le pôle et l'élément; soient ensuite h la vitesse de l'élément de circuit, et Δs sa longueur; on aura, d'après la loi mentionnée ci-dessus, l'expression

$$(6) \qquad im = e = \frac{M}{\rho^2} \sin\beta \cos\psi \, h \, \Delta s$$

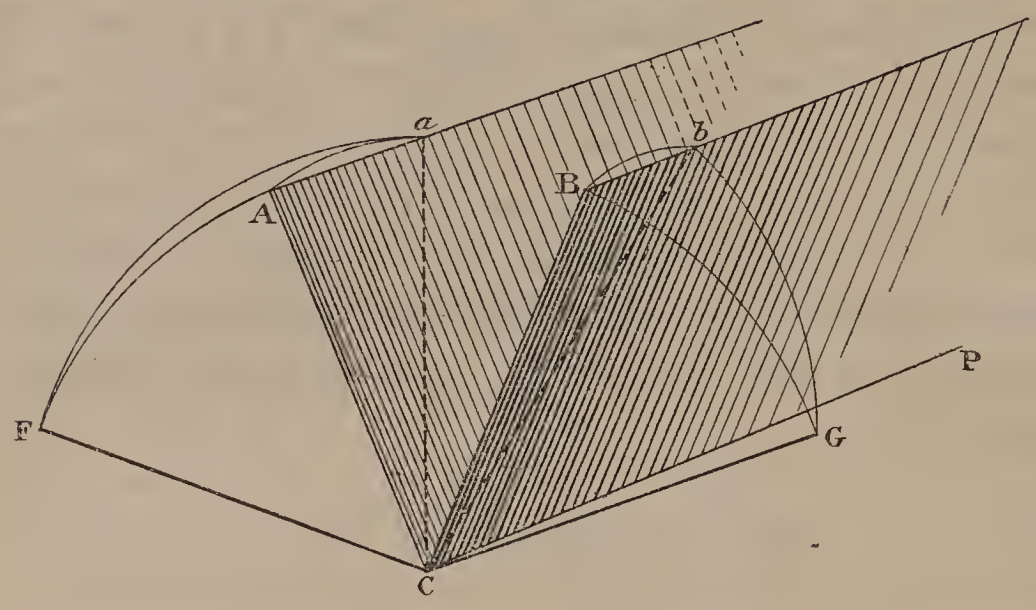
pour la force avec laquelle le pôle magnétique tend à conduire le fluide électrique suivant l'élément de circuit (c'est-à-dire la force électromotrice de l'induction). Dans cette expression, e désigne la force électromotrice, et i, m, M et ρ ont la même signification que précédemment. Si les phénomènes d'induction unipolaire peuvent être expliqués à l'aide de cette formule, cela montrerait qu'il y a lieu de voir en eux des phénomènes électrodynamiques n'ayant aucun rapport avec les phénomènes d'induction proprement dits.

Je vais démontrer maintenant que la formule (6) est identique à la formule (5), déduite de la théorie mécanique de la chaleur.

Dans la *fig.* 3, aC représente l'élément de circuit dans lequel s'opère l'induction, bC la direction de mou-

vement de cet élément, et CP la ligne de jonction entre le pôle magnétique et l'élément de circuit. Les lignes AC et BC sont tirées perpendiculairement sur la ligne CP, la première dans le plan passant par aC et CP, et la seconde dans le plan passant par bC et CP. Enfin, FC est la normale du plan bCP, et GC la normale du plan aCP. Il suit de là que les lignes GC, BC, AC et FC se trouvent

Fig. 3.



toutes situées dans le même plan, puisque chacune d'elles est perpendiculaire à CP. Or, comme les angles FCB et GCA sont tous deux droits, il suit de là que, si l'on en retranche l'angle ABC, les angles FCA et BCG sont égaux.

Suivant la formule (5), déduite de la théorie mécanique de la chaleur, l'élément de circuit $aC = \Delta s$ doit être multiplié par $\sin(aCP)$, ou, puisque l'angle ACP est droit, par $\cos(ACa)$. Il faudra multiplier ultérieurement ce produit par le cosinus de l'angle que la direction du mouvement décrit avec la normale du plan aCP, c'est-à-dire par $\cos(bCG)$. Or, le plan GCB étant perpendiculaire au plan bCB, l'angle dièdre B est droit. On obtient, par conséquent, du triangle sphérique BGb

$$\cos(bCG) = \cos(GCB).\ \cos(bCB).$$

La loi d'induction (5) déduite de la théorie mécanique de la chaleur reçoit ainsi la forme suivante

$$(5\,b) \qquad im = \frac{M}{\rho^2}\cos(a\mathrm{CA})\cos(\mathrm{GCB})\cos(b\,\mathrm{CB}),\ h\,\Delta s.$$

Nous allons maintenant transformer la formule (6) d'une façon analogue.

Comme précédemment, aC désigne l'élément de circuit Δs, et bC indique la direction du mouvement ou la direction du courant de translation produit par le mouvement de l'élément de circuit. Ce courant devra être multiplié par sin (bCP), ou, ce qui revient au même, par cos (bCB). Le pôle magnétique tend à le conduire dans la normale du plan passant par CP et bC, c'est-à-dire dans la direction FC. Pour en obteuir la composante suivante, la direction aC de l'élément de circuit, il faudra multiplier ultérieurement par cos (aCF). L'expression de l'induction sera, par conséquent,

$$(a) \qquad \frac{M}{\rho^2}\cos(a\mathrm{CF})\cos(b\,\mathrm{CB})\,h\,\Delta s, \quad \ldots.$$

Dans le triangle sphérique aAF, l'angle dièdre en A est droit. On obtient en conséquence

$$\cos(a\mathrm{CF}) = \cos(a\mathrm{CA})\cos(\mathrm{FCA}).$$

En introduisant dans la formule (a) ces valeurs de cos(aCF) et en se rappelant en outre que

$$\cos(\mathrm{FCA}) = \cos(\mathrm{GCB}),$$

on aura la formule d'induction cherchée, savoir :

$$(6\,b) \qquad im = \frac{M}{\rho^2}\cos(a\mathrm{CA})\cos(\mathrm{GCB})\cos(b\,\mathrm{CB})\,h\,\Delta s,$$

formule identique à la formule (5b).

La formule (6), établie par moi pour le calcul de l'induction unipolaire dans un élément de circuit se mouvant

dans un champ magnétique, doit par conséquent donner des résultats corrects.

Il est évident que la grandeur de l'induction dépend du mouvement relatif entre le pôle magnétique et l'élément de courant. Or, le mouvement relatif n'est pas modifié si l'on donne au pôle et à l'élément des vitesses égales et parallèles dans le même sens. En ayant égard à cette condition, on peut se figurer, dans le calcul de la grandeur de l'induction, que le pôle magnétique est au repos et que l'élément de circuit se meut en réalité avec une vitesse égale, en grandeur et en direction, à la résultante de sa vitesse primitive, et d'une vitesse égale, mais dans une direction opposée, à la vitesse de l'aimant.

V.

1. Je vais maintenant faire servir ce qui a été dit dans les pages qui précèdent à l'explication des résultats des expériences mentionnées au § II ci-dessus.

1° Quand le manchon est seul mis en rotation, tandis que l'aimant et le fil métallique sont au repos, il est évident que la force électromotrice doit se produire dans le manchon. L'ancienne théorie et celle que j'ai exposée s'accordent en ce cas.

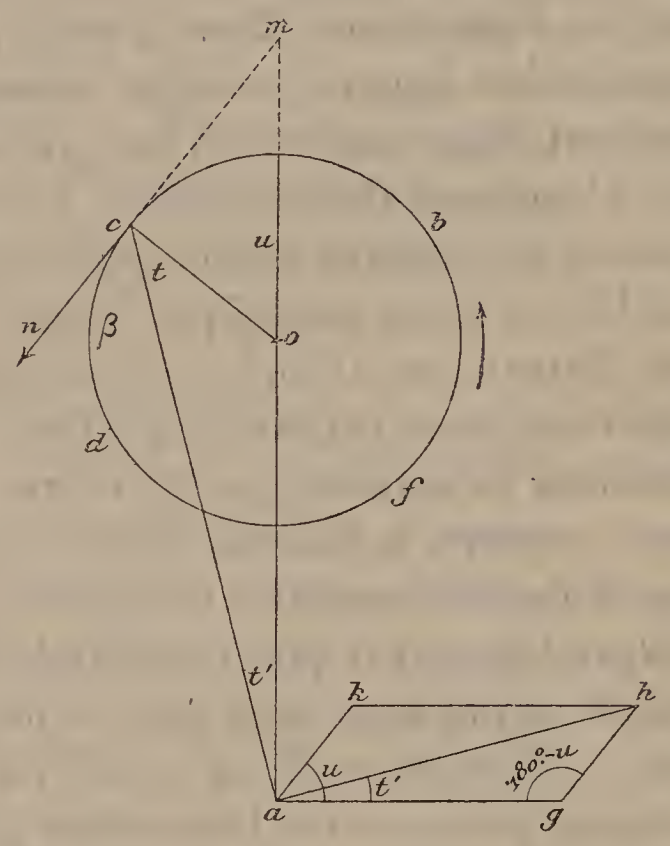
2° Mais cet accord cesse quand on passe au second cas, celui où l'aimant et le manchon sont mis en rotation autour de l'axe du premier. Nous supposerons d'abord l'aimant et le manchon en rotation du même côté et avec la même vitesse angulaire. Tous les deux pouvant être en ce cas considérés comme fixés l'un à l'autre, il ne peut pas, suivant l'ancienne théorie, se produire de force électromotrice dans le manchon; mais l'induction doit, toujours suivant la même théorie, avoir lieu dans le fil métallique au repos. Or il est naturellement impossible d'admettre qu'il puisse naître une induction dans le fil, du fait que

le manchon est en mouvement ; et, dans le cas où une induction serait à même de s'y produire, cette induction devrait être due à la rotation de l'aimant. Mais, comme il a été dit ci-dessus, l'aimant peut être mis en rotation tant d'un côté que de l'autre, sans consommation d'autre travail mécanique extérieur que celui nécessaire pour vaincre la torsion du fil auquel l'aimant est suspendu, ou le frottement contre les coussinets qui le soutiennent. Mais une consommation pareille de force n'a rien à voir avec le développement de l'électricité. Il est possible, cependant, que le courant induit apporte un léger obstacle à la rotation, quoique cet obstacle soit trop insignifiant pour être appréciable. L'ancienne théorie admet, par conséquent, que la naissance du courant induit s'opère sans consommation sensible de force mécanique, ce qui ne peut pas être correct. Suivant ma théorie, au contraire, la rotation de l'aimant est en ce cas sans importance appréciable pour la formation du courant, par la raison qu'en vertu d'expériences connues, le courant induit qui en résulte n'oppose pas d'obstacle sensible à la rotation précitée. La partie incomparablement la plus considérable de l'induction se produit maintenant aussi dans le manchon, tout à fait comme si l'aimant était au repos. La rotation de l'aimant est ainsi presque sans importance pour l'induction. Les deux théories divergent en ce cas d'une manière essentielle, et cette divergence est d'une importance majeure pour l'emploi de la théorie à l'explication de plusieurs autres phénomènes naturels. La circonstance que la rotation de l'aimant est sans signification réelle dans le cas en question peut être prouvée plus complètement de la manière suivante :

Supposons que le cercle *bcdf* (*fig.* 4) représente le plan horizontal d'un aimant vertical, plan dans lequel est situé l'un des pôles, par exemple le pôle sud, et que verticalement au-dessous de *a* se trouve un élément de cir-

cuit Δs vertical, et posons que l'élément de circuit et l'aimant sont en rotation avec la vitesse angulaire v dans la direction de la flèche autour de l'axe o de l'aimant. Désignons ensuite par R la distance de l'élément de circuit sous a jusqu'à l'axe de l'aimant; posons son rayon oc égal à r, et supposons que l'élément Δs se trouve à une distance verticale H au-dessous du plan horizontal men-

Fig. 4.



tionné en premier lieu. Admettons maintenant qu'un plan vertical passe par l'élément de circuit vertical Δs et l'axe de l'aimant, et qu'un autre plan vertical passe par le même élément et le point c situé à la circonférence de l'aimant, à la distance angulaire u de la ligne om. Le premier de ces plans verticaux intersectera par conséquent le plan horizontal mentionné le long de ao, et le second le long de ac. L'élément de circuit Δs se meut dans la direction $ag = vR$, et le point c dans la direction $cn = vr$. Supposons ensuite l'aimant divisé en aimants

élémentaires dont nous n'avons à considérer que ceux situés à la circonférence de l'aimant, vu que tous les autres se laissent traiter de la même manière. Si l'on désigne par M l'intensité magnétique par l'unité de longueur de la circonférence, l'intensité qui correspond à la différentielle de l'angle u sera égale à $Mr\,du$. Nous allons maintenant calculer, à l'aide de la formule (6), la grandeur de l'induction qui se produit dans l'élément de circuit Δs, lorsque cet élément et l'aimant sont en rotation dans le même sens avec la vitesse angulaire v.

Nous donnons à l'élément $Mr\,du$ de l'aimant une vitesse vr dans le sens opposé à la rotation, ainsi qu'à l'élément de circuit Δs une vitesse ak de la même grandeur et allant dans la même direction. La vitesse relative entre ces deux éléments n'en sera pas modifiée. L'élément d'aimant $Mr\,du$ entre ainsi au repos, et Δs se meut dans la résultante de ag et de ak. La résultante ah désigne par conséquent la grandeur et le sens de la vitesse que l'élément de circuit Δs reçoit de la sorte. Comme cn et ak sont parallèles, l'angle $oak = cmo = 90^\circ - u$. Or, l'angle oag étant de 90°, l'angle kag devra, par conséquent, être égal à u. La ligne horizontale ac est égale à

$$\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u},$$

et le cosinus de l'angle cao ou t' sera par conséquent égal à

$$\frac{R + r\cos u}{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}.$$

Comme $ag = vR$ et ak ou $gh = vr$, la résultante ah sera égale à

$$v\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u},$$

et le cosinus de l'angle hag sera égal à

$$\frac{v(R + r\cos u)}{v\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}.$$

Mais, comme ces deux angles sont en même temps aigus, ils doivent être de grandeur égale. La ligne ag étant perpendiculaire au plan vertical qui passe par la ligne oa, la résultante ah devra aussi, par la raison que les angles qui viennent d'être nommés sont d'égale grandeur, être perpendiculaire au plan vertical qui passe par ac et, par suite, également perpendiculaire à la ligne unissant c à l'élément de circuit Δs. La distance entre Δs et c est évidemment égale à

$$\sqrt{H^3 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}.$$

L'élément d'aimant $Mrdu$ agit normalement contre le plan qui passe par cet élément et par la direction de mouvement de l'élément de circuit ah. Pour en déduire l'effet le long de l'élément vertical Δs, on devra multiplier par le cosinus de l'angle que la normale mentionnée décrit avec l'élément Δs; or cet angle est égal à celui que ce dernier plan décrit avec le plan horizontal. Le cosinus dudit angle est évidemment égal à

$$\frac{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}{\sqrt{H^2 + R^2 + r^2 + Rr\cos u}}.$$

La vitesse de l'élément de circuit sera donc

$$v\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u},$$

l'angle que la direction du mouvement décrit avec la ligne de jonction entre l'élément de circuit, et celui de l'aimant sera 90°, et, par conséquent, son sinus = 1 ; la distance entre les deux éléments comportera

$$\sqrt{H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u};$$

enfin, le cosinus de l'angle entre l'élément vertical Δs et la normale du plan passant par la direction de mouve-

ment et l'élément de l'aimant sera

$$\frac{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}{\sqrt{H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}.$$

Si maintenant l'on fait entrer ces valeurs de $\frac{M}{\rho^2}$, β et ψ dans la formule (6) tirée du principe de la conservation des forces, on reçoit, pour l'action inductrice de l'élément d'aimant $Mr\,du$ situé en c sur l'élément de circuit Δs, quand tous deux sont en rotation dans le même sens et avec la même vitesse angulaire, l'expression suivante

$$\frac{Mr\varphi\,(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)\,\Delta s\,du}{(H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}.$$

En multipliant par 2 l'intégrale entre les limites 0 et π de cette expression, on obtient la somme de la totalité de l'action inductrice, sur l'élément de circuit Δs, des aimants élémentaires situés à la périphérie de l'aimant. Or

$$\int_{u=0}^{u=\pi} \frac{(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)\,du}{(H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}$$
$$= \int_{u=0}^{u=\pi} \frac{du}{(H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{1}{2}}}$$
$$- H^2 \int_{u=0}^{u=\pi} \frac{du}{(H^2 + R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on se rappelle que $\cos u = 1 - 2\sin^2\frac{u}{2}$, et si l'on pose $\frac{u}{2} = \varphi$ et enfin que l'on mette $\frac{2\sqrt{Rr}}{[H^2 r(R+r)^2]^{\frac{1}{2}}} = \sin\Theta$, on obtient, pour les deux intégrales du membre droit de

l'équation précédente,

$$\frac{2}{[H^2+(R+r)^2]^{\frac{1}{2}}}\int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{(1-\sin^2\Theta\sin^2\varphi)^{\frac{1}{2}}}$$

$$-\frac{2H^2}{[H^2+(R+r)^2]^{\frac{3}{2}}}\int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{(1-\sin^2\Theta\sin^2\varphi)^{\frac{3}{2}}}.$$

L'intégrale elliptique en sera

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l}\dfrac{2}{[H^2+(R+r)^2]^{\frac{1}{2}}}F'(\Theta)\\ -\dfrac{2H^2}{[H^2+(R+r)^2]^{\frac{1}{2}}[H^2+(R-r)^2]}E'(\Theta).\end{array}\right.$$

3. Nous prendrons pour exemple $H = R = 10r$. Θ sera alors $= 25^\circ, 18$, et la valeur de la formule (7) $\frac{0,1107}{r}$.

En multipliant cette expression par $2Mr\nu\Delta s$, on aura l'induction de la totalité de l'anneau égale à $0,2214\,M\nu\,\Delta s$.

Si l'aimant était au repos, mais Δs en rotation comme auparavant avec la vitesse angulaire ν, et que le magnétisme qui se trouve dans la périphérie fût concentré dans l'axe de l'aimant, le calcul de la grandeur de l'induction donnerait les résultats suivants : la vitesse de l'élément de circuit serait $= \nu R$, l'intensité du pôle magnétique $= 2\pi r M$, et le cosinus de l'angle que le plan passant par la direction du mouvement et le pôle décrit avec le plan horizontal serait $= \frac{R}{(R^2+H^2)^{\frac{1}{2}}}$. En vertu de la formule (6), l'induction comportera de la sorte

$$\frac{2\pi r M\nu R^2\Delta s}{(R^2+H^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si, comme il a été supposé plus haut, $H = R = 10r$, on obtient de là, comme expression de l'induction en

Δs, 0,2221 $M\nu\Delta s$, valeur qui ne se sépare de la première que d'un peu plus de 0,3 pour 100.

Donnons encore quelques exemples : supposons que $H = 0$ et $R = 10r$. Quand l'aimant et l'élément sont en rotation dans le même sens avec la même vitesse angulaire ν, on obtient de la formule (7) la grandeur de l'induction $= 0,630\, M\nu\Delta s$. Si l'aimant est au repos, que l'élément Δs se meuve avec la vitesse angulaire ν, et que l'on suppose le magnétisme concentré dans l'axe de l'aimant, la grandeur de l'induction sera égale à $0,628\, M\nu\Delta s$, expressions qui se différencient de 0,25 pour 100 l'une de l'autre.

Supposons $H = 0$ et $R = 20r$. L'intégrale elliptique donne en ce cas la valeur de l'induction comme égale à $0,3144\, M\nu\Delta s$. Si, par contre, l'aimant est au repos, et le magnétisme concentré dans l'axe de l'aimant, la valeur de l'induction, quand Δs aura la vitesse angulaire ν, sera $0,3142\, M\nu\Delta s$; or, ces deux valeurs correspondent presque totalement entre elles.

Posons $H = 2r$ et $R = 5r$. Quand l'aimant et l'élément de circuit sont en rotation commune, on obtient de la formule (7) la valeur de l'induction $= 1,002\, M\nu\Delta s$, et quand l'élément de circuit est seul en rotation, on reçoit $1,004\, M\nu\Delta s$. La différence est, par conséquent, d'environ 0,2 pour 100.

Pour le cas où l'aimant est au repos, et que l'élément soit seul en rotation, nous avons supposé, dans le calcul, que tout le magnétisme de l'anneau se trouve concentré dans l'axe de l'aimant. De cette façon il ne peut naturellement être obtenu de résultat suffisamment exact, que si Δs se trouve à une distance notable de la surface de l'aimant, comme c'était le cas dans les exemples précédents. Or, on devra toutefois se rappeler ici que la totalité du magnétisme de l'aimant ne se compose pas uniquement du magnétisme qui se trouve à sa surface, mais que les

couches sous-jacentes, dont la distance de l'axe ne comporte qu'une fraction de r, sont aussi magnétiques, tandis que leur distance de Δs est plus grande que celle de la couche superficielle. Le mode de calcul employé, qui naturellement peut aussi être appliqué aux couches sous-jacentes, donne par conséquent une plus grande exactitude pour l'aimant dans sa totalité que pour ses couches superficielles.

4. Nous supposons maintenant l'élément Δs situé à la surface de l'aimant, par conséquent que $r = R$, et nous admettons en outre que H est aussi égal à r.

Quand l'élément Δs est en rotation avec la même vitesse angulaire et du même côté que l'aimant, on reçoit, par l'emploi de la formule (7), comme valeur de l'induction : $1,926\, M \nu \Delta s$.

Nous supposons enfin l'élément Δs situé en dedans de l'anneau magnétique, à la distance de $\frac{1}{2} r$ de l'axe de l'aimant, que l'aimant et l'élément se trouvent en rotation dans le même sens, avec la même vitesse angulaire, et que $H = r$.

En conformité de la formule (7), l'induction sera dans ces cas $= 1,038\, M \nu \Delta s$.

VI.

L'ancienne théorie suppose qu'un aimant en rotation autour de son axe produit une induction tout aussi grande dans un élément de circuit au repos qui se trouve à distance que si l'aimant était au repos, mais que l'élément de circuit fût en rotation en sens inverse avec la même vitesse angulaire. Nous allons maintenant examiner si cette admission est conforme aux exigences de la théorie mécanique de la chaleur.

1. Supposons l'élément vertical de circuit au repos situé dans le même plan horizontal que le pôle. Le sinus de l'angle que la direction du mouvement décrit avec la ligne de jonction entre l'élément d'aimant et l'élément

de circuit [l'angle désigné par β dans la formule (6)] sera en ce cas (*fig.* 4) égal à $\cos t = \cos(u - t')$ égal à

$$\frac{\cos u\,(R + r\cos u)}{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}} + \frac{r\sin^2 u}{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}.$$

Le sinus β est, par conséquent, égal à

$$\frac{R\cos u + r}{\sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos u}}.$$

L'angle désigné par ψ dans la formule (6) est égal à zéro, et son cosinus est dès lors $= 1$. L'action inductrice de l'élément d'aimant $Mr\,du$, qui se trouve au point c sur l'élément de circuit au repos Δs, sera donc

$$\frac{Mr^2 v(R\cos u + r)\Delta s\,du}{(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on multiplie par 2 l'intégrale de cette expression entre les limites zéro et π, on aura la valeur de l'induction que la somme des pôles élémentaires situés dans la périphérie de l'aimant est, par la rotation autour de l'axe de l'aimant, à même de produire dans l'élément Δs au repos,

$$2Mr^2 v\,\Delta s \int_{u=0}^{u=\pi} \frac{(R\cos u + r)\,du}{(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}$$

$$= Mrv\,\Delta s \int_{u=0}^{u=\pi} \frac{(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)\,du + (r^2 - R^2)\,du}{(R^2 + r^2 + 2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}.$$

En mettant dans cette expression $1 - 2\sin^2\frac{u}{2}$ au lieu de $\cos u$ et φ au lieu de $\frac{u}{2}$, et enfin $\sin\Theta$ pour $\frac{2\sqrt{Rr}}{R + r}$, on aura

$$\frac{2Mrv\,\Delta s}{R + r} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2\Theta\sin^2\varphi}}$$

$$+ \frac{2Mrv\,\Delta s.(r - R)}{(R + r)^2} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{(1 - \sin^2\Theta\sin^2\varphi)^{\frac{3}{2}}},$$

d'où l'on reçoit l'intégrale elliptique

$$(8) \qquad 2\,Mr\nu\,\Delta s\left[\frac{1}{R+r}F'(\Theta)+\frac{1}{r-R}E'(\Theta)\right].$$

2. Si l'on suppose que l'élément de circuit soit seul en rotation, tandis que l'aimant est au repos, l'effet de l'élément d'aimant, situé en c sur l'élément de circuit Δs, sera

$$\frac{MRr\nu(R+r\cos u)\,\Delta s\,du}{(R^2+r^2+2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}};$$

ce qui donnera, par conséquent, pour la totalité de l'anneau,

$$2\,Mr\nu\,\Delta s\int_0^{\pi}\frac{(R^2+rR\cos u)\,du}{(R^2+r^2+2Rr\cos u)^{\frac{3}{2}}}.$$

La fonction sous le signe d'intégration devient égale à celle du cas précédent, si l'on remplace r par R et R par r. Les intégrales elliptiques deviendront, par conséquent, aussi égales, grâce à cette modification. La valeur de l'induction totale sera dès lors

$$(9) \qquad 2\,Mr\nu\,\Delta s\left[\frac{1}{r+R}F'(\Theta)+\frac{1}{R-r}E'(\Theta)\right].$$

3. Nous supposons que $R = 10\,r$. Pour le cas où l'aimant est en rotation et Δs au repos, l'induction sera, d'après la formule (8), $= -0{,}00316\,M\nu\,\Delta s$. Si c'est, au contraire, l'aimant qui se trouve au repos, tandis que Δs est en rotation, la grandeur de l'induction sera, en vertu de la formule (9), égale à $0{,}6331\,M\nu\,\Delta s$. La première de ces valeurs ne comporte qu'environ 0,5 pour 100 de la seconde.

Supposons que $R = 20\,r$. Si c'est l'aimant qui se trouve en rotation, tandis que Δs est au repos, on aura, en vertu de la formule (8), une valeur d'induction égale à $-0{,}0004\,M\nu\,\Delta s$. En conformité de la formule (9), l'in-

duction comportera 0,3148 $M\nu\Delta s$ pour le cas où l'aimant est au repos et que Δs soit en rotation. La première de ces valeurs ne comporte pas entièrement 0,13 pour 100 de la seconde.

Supposons enfin que $R = 2r$. L'induction sera alors, d'après la formule (8), $= -0,5416\, M\nu\Delta s$, et, en conformité de la formule (9), elle comportera 3,9132 $M\nu\Delta s$. Le premier de ces chiffres donne à peu près 13,8 pour 100 du second.

Il résulte de ce qui précède que les valeurs pour 100 indiquées augmentent à mesure de la diminution de la distance entre Δs et l'axe de l'aimant, et que dans le dernier exemple, où $R = 2r$, la valeur pour 100 est devenue très considérable. Il y a toutefois lieu de se rappeler que, dans les calculs qui précèdent, nous n'avons pris en considération que le magnétisme de la couche extérieure de l'aimant. Or, l'aimant est également magnétique dans les couches qui se trouvent à une distance plus courte de l'axe, et la puissance inductrice de ces couches peut être calculée de la même façon que l'effet de la couche limitée par la circonférence de l'aimant. Comme les valeurs pour 100 seront plus basses pour ces couches intérieures que pour les extérieures, il est évident que ce devra aussi être le cas pour l'effet total de l'aimant.

4. Il a été supposé ci-dessus que l'élément de circuit au repos Δs se trouvait à une distance plus grande ou plus courte en dehors de la couche extérieure de l'aimant en rotation, et il a été constaté à la même fois que l'induction de cet élément était en général très faible. Nous allons supposer maintenant que l'élément vertical de circuit se trouve dans l'axe de l'aimant et dans le même plan horizontal que le pôle.

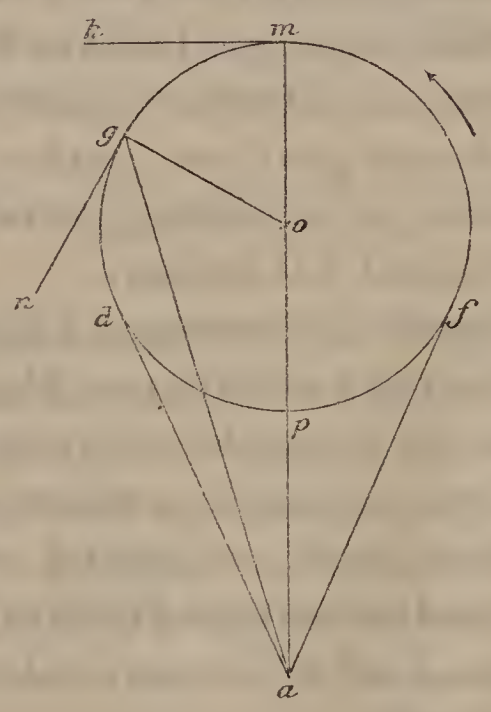
La distance entre le pôle élémentaire $Mr\,du$ situé en c et l'élément de circuit Δs est alors égale à r. L'angle β est évidemment droit, et ψ est égal à zéro. En vertu de la for-

mule (6), l'induction de l'élément d'aimant sera, par conséquent, égale à $\frac{M r v r \Delta s \, du}{r^2}$ quand l'aimant se trouve en rotation avec la vitesse angulaire v, et comme cette expression est égale pour toutes les valeurs de l'angle u, l'induction de la totalité de la couche sera égale à $6,2832 \, M v \, \Delta s$. Cette valeur est la même que celle que l'on obtient quand l'élément Δs est en rotation à la distance r autour d'un pôle magnétique dont l'intensité est égale à celle de la couche extérieure de l'aimant, soit par conséquent à $2 \pi r M$.

5. Il est facile de se rendre compte, par la voie élémentaire, de la raison pour laquelle, quand l'élément est situé en dehors de la couche extérieure, l'induction devient si faible en comparaison de celle qui se produit quand l'élément est situé dans l'axe de l'anneau.

Le cercle *dpfmg* (*fig.* 5) représente le plan horizon-

Fig. 5.



tal dans lequel est situé l'un des pôles de l'aimant vertical, et l'on suppose que l'élément au repos Δs est placé au point a. L'aimant est en rotation dans la direction qu'in-

dique la flèche. Un aimant élémentaire, qui se trouve en m, se meut alors dans la direction mk, et l'angle que cette direction de mouvement décrit avec la ligne de jonction entre m et a [l'angle β de la formule (6)] est alors droit. Quand l'aimant élémentaire est parvenu à g, l'angle en question est aigu et il devient zéro à d, où une ligne tirée de a touche le cercle. Le sinus β change, par conséquent, de signe en d et il conserve ce changement de signe jusqu'à ce que l'aimant élémentaire soit parvenu à f. Il suit de là que les aimants élémentaires qui se trouvent sur l'arc dpf produisent une induction en sens inverse de ceux qui se trouvent sur l'arc $fmgd$. Si ces inductions contraires deviennent d'égale grandeur, il ne se produit aucune induction dans l'élément de circuit au repos Δs. Il se comprend, en outre, que, si Δs était situé à une distance verticale H au-dessus ou au-dessous du plan horizontal en question, l'induction devrait changer de signe lorsque l'aimant élémentaire passe par les points d et f. Si, par contre, l'élément de circuit est situé dans le centre o du cercle, les inductions de la totalité des aimants élémentaires agissent dans le même sens et le résultat sera, par conséquent, égal à leur somme arithmétique.

6. Dans l'exposé qui précède, il n'a été pris en considération que l'induction des aimants élémentaires qui se trouvent dans la périphérie de l'aimant. Mais il est évident que les mêmes déductions sont également applicables à chaque anneau d'aimants élémentaires dont le rayon est inférieur au rayon de l'aimant. La différence est celle-ci, que, par suite de la rotation de l'aimant autour de son axe, l'induction produite par ces anneaux ou couches dans un élément de circuit situé à distance est inférieure à l'effet de l'anneau ou couche d'aimants élémentaires qui se trouvent à la périphérie de l'aimant. Il n'a été de la même manière question dans ce qui précède que de l'un des pôles de l'aimant ; or, il est évident que

la même preuve s'applique également bien au second. Il suit, par conséquent, de là que la démonstration précédente est applicable à la totalité de l'aimant.

VII.

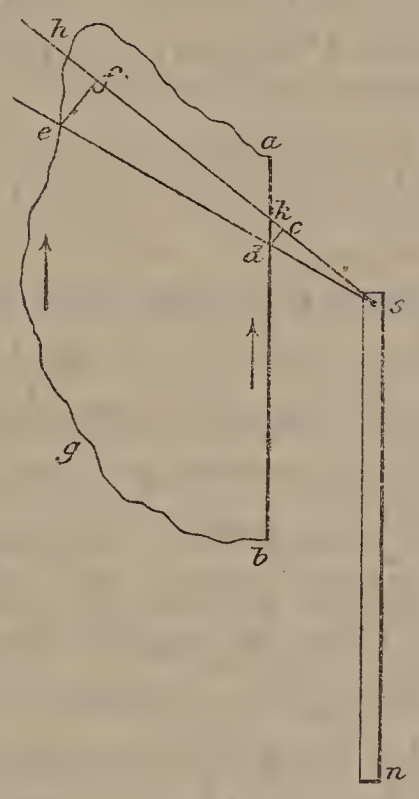
1. Le résultat expérimental donné sous le n° 3 du § II est, ainsi qu'il a été indiqué déjà, expliqué dans l'ancienne théorie par la supposition qu'il se forme, dans le manchon, une force électromotrice de la même grandeur que si l'aimant était au repos, mais que le manchon se trouvât en rotation dans le sens contraire avec la même vitesse angulaire, et qu'il se produit une force électromotrice tout aussi grande dans le fil métallique. Comme ces deux forces de grandeur égale s'annulent mutuellement, l'intensité du courant est égale à zéro. Suivant les exigences de la théorie mécanique de la chaleur, cette explication est erronée. Il est vrai que la rotation de l'aimant amène la production d'une force électromotrice dans le manchon qui se trouve au repos ; mais, comme nous l'avons vu, cette force est très petite. Il se produit de la même façon une faible force électromotrice dans le fil métallique. Ces deux forces se combattent mutuellement, mais elles ne sont pas d'égale grandeur. Elles sont toutefois si minimes, qu'il leur serait impossible de produire un courant appréciable, même en agissant dans le même sens.

2. Dans l'expérience n° 4 du § II, le manchon et le fil métallique étaient en rotation autour de l'aimant avec la même vitesse angulaire. Comme il était impossible de se servir de galvanomètre pour la mesure du courant, on eut recours à l'effet chimique de ce dernier pour en constater la présence. Il est facile de déduire les résultats obtenus de la formule (6) mentionnée ci-dessus, tirée de la théorie mécanique de la chaleur.

sn (*fig.* 6) représente un aimant vertical dont les pôles

sont situés en s et en n, et ab est un manchon concentrique entourant l'aimant et mis, aux points a et b, en relation avec le fil métallique $ahegb$. Nous supposons maintenant que le manchon ab et le fil $ahegb$ sont mis en rotation autour de l'axe de l'aimant, de façon que

Fig. 6.



chaque partie de la conduite fermée se meuve avec la même vitesse angulaire v. Les lignes se et sh désignent deux plans passant par le pôle magnétique et par la direction du mouvement des deux points e et h. Nous supposons comme très petit l'angle fse entre les deux plans. Si la distance de s à e est désignée par r_1, la vitesse du point e pourra être désignée par pvr_1, où p est une constante. La longueur de la normale ef, tirée vers le plan sh, est égale à $r_1 \sin(fse)$. L'élément de circuit eh ($= \Delta s$ de la formule 6), multiplié par $\cos(feh)$ ($= \cos\psi$ de la formule 6), est égal à $ef = r_1 \sin(fse)$. Si le circuit fermé, vu d'en haut, est en rotation inverse des aiguilles d'une montre, et si s est un pôle sud, il se produit en eh

une force électromotrice tendant à faire naître un courant dans la direction de la flèche. Le sinus β de la formule (6) est égal à l'unité, vu que la direction du mouvement décrit un angle droit avec la ligne qui relie l'élément au pôle. Si l'on désigne l'intensité du pôle magnétique par M et, par conséquent, par $\frac{M}{r_1^2}$ l'intensité du champ magnétique au point e, on obtiendra, suivant la formule (6), pour l'induction dans l'élément de circuit eh, l'expression

$$\frac{M}{r_1^2} pr_1 vr_1 \sin(fse) = Mpv \sin(fse).$$

Il en est naturellement de même pour l'élément de circuit dk, situé entre deux plans décrivant le même angle l'un avec l'autre et avec le plan horizontal que ceux qui viennent d'être nommés, et passant par le pôle et par la direction de mouvement des points d et k. L'induction dans cet élément de circuit sera, par conséquent, aussi $Mpv \sin(fse)$, et l'effet en sera de bas en haut, dans la direction de la flèche. Or, comme ces conditions sont applicables à toutes les positions que les plans peuvent prendre, il en résulte que la force électromotrice produite dans une partie du circuit fermé est égale à la force qui se produit dans le reste du circuit. Comme ces deux forces s'annulent mutuellement, il ne peut se produire de courant dans ce cas.

3. Nous supposons maintenant que le manchon est enlevé et que les bouts du fil métallique $ahegb$ sont en contact, l'un avec l'un des pôles et l'autre avec le milieu de l'aimant. Si maintenant le fil métallique est, avec l'aimant, en rotation autour de l'axe de ce dernier, il résulte évidemment de ce qui précède que, dans ce cas aussi, il ne peut se produire de courant. Quand l'aimant est en rotation autour de son axe, il se produit, d'après le n° 4 du § V, une force électromotrice dans chacun des points qui reçoi-

vent un mouvement translatoire, et, en conformité du n° 4 du § VI, il naît une force pareille dans l'axe même, quoiqu'il ne reçoive pas de mouvement translatoire, mais qu'il soit tout simplement en rotation. La somme de ces forces est égale à celle qui se produirait dans un manchon en rotation autour de l'aimant. Comme le montre l'expérience, il ne peut, par conséquent, pas naître de courant dans le circuit fermé.

Si, au contraire, l'aimant est au repos tandis que le fil métallique se trouve seul en rotation, il ne peut naturellement pas naître de force électromotrice dans l'aimant et, par conséquent, les forces électromotrices qui se produisent dans le fil métallique peuvent donner en ce cas naissance à un courant.

4. J'ai eu l'occasion de vérifier dans de précédents travaux la formule (6), donnée ci-dessus, par un grand nombre d'expériences sur l'induction unipolaire, et j'ai toujours pu constater qu'elle en donne une explication vraie. Je considère en conséquence comme superflu de la soumettre à de nouvelles expériences de vérification. On est du reste autorisé à affirmer que la formule en question doit donner un résultat juste, vu qu'elle constitue l'une des conséquences immédiates du principe de la conservation des forces.

VIII.

Plusieurs physiciens [1] ont pris dans ces derniers temps la défense de l'ancienne théorie sur la nature de l'induction unipolaire contre les objections que j'ai cru

---

[1] Hoppe, *Wied. Ann.*, t. XXVIII, p. 478; t. XXIX, p. 544. — F. Exner, *Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wiss. in Wien für* 8 *Juli* 1886. — *Voir*, pour la réfutation de ces articles, Edlund, *Wiedemann's Annalen*, t. XXIX, p. 420; t. XXX, p. 655; *Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wissensch. in Wien für d.* 13 *Januar* 1887.

devoir énoncer à cet égard. Je terminerai par conséquent ce Mémoire en appelant l'attention du lecteur sur les résultats suivants de la démonstration donnée ci-dessus :

L'allégation de l'ancienne théorie, qu'un aimant est incapable de produire l'induction dans un conducteur avec lequel il est réuni fixement, est en opposition avec les exigences de la théorie mécanique de la chaleur, et elle est par conséquent insoutenable.

L'ancienne théorie suppose qu'un aimant en rotation autour de son axe produit dans un conducteur au repos placé à distance une induction tout aussi grande que si le conducteur est en rotation avec la même vitesse angulaire dans la direction opposée autour de l'aimant au repos. Cette manière de voir est de même en opposition avec la théorie mécanique de la chaleur, et elle doit, par conséquent, être erronée. L'induction qui se produit dans le conducteur au repos, quand l'aimant est en rotation, ne comporte en général qu'une fraction insignifiante de l'induction due à la rotation du conducteur avec la même vitesse angulaire autour de l'aimant au repos.

Si un aimant et un conducteur qui se trouve à distance sont en rotation du même côté, avec la même vitesse angulaire autour de l'axe du premier, suivant l'ancienne théorie il ne peut se produire d'induction dans le conducteur. Or, cela est aussi en opposition avec la théorie mécanique de la chaleur, laquelle fait voir que l'induction dans le conducteur est à peu près d'égale grandeur, que l'aimant soit en rotation ou qu'il ne le soit pas. La rotation de l'aimant est en effet sans influence sensible sur la grandeur de l'induction.

Stockholm, le 10 mars 1887.

SUR LES COMBINAISONS DES CHLORURES ET BROMURES ACIDES AVEC LES CHLORURES ET BROMURES D'OR;

PAR M. L. LINDET.

INTRODUCTION.

On sait, depuis les travaux de Bonsdorf [1], que le trichlorure et le tribromure d'or peuvent se combiner aux chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Mon but, en commençant les recherches qui font l'objet de ce Mémoire, a été d'examiner si ce même chlorure et ce même bromure d'or peuvent s'unir aux chlorures et bromures acides, et former ainsi une série de combinaisons doubles, différentes des premières par le rôle qu'y jouent le chlorure et le bromure d'or, différentes également en ce que, décomposables par l'eau, elles ne peuvent être obtenues qu'au sein du chlorure ou du bromure acide lui-même.

L'expérience m'a montré tout d'abord que le trichlorure d'or peut former avec le pentachlorure de phosphore, avec les tétrachlorures de soufre et de sélénium, des combinaisons cristallisées répondant aux formules

$$Au^2Cl^3, PhCl^5; \quad Au^2Cl^3, S^2Cl^4; \quad Au^2Cl^3, Se^2Cl^4.$$

Les autres chlorures acides, dont j'ai essayé l'action sur le trichlorure d'or, n'ont été vis-à-vis de lui que de simples dissolvants, et j'ai pu préparer ainsi du trichlorure d'or anhydre en grands et beaux cristaux. Le trichlorure d'or

(1) DE BONSDORF, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIV p. 244.

anhydre n'a été, à ma connaissance du moins, obtenu à l'état cristallisé que par voie sèche et en suivant la méthode de M. Debray [1].

Ces résultats obtenus, je me suis proposé de rechercher s'il serait possible de produire au moyen du protochlorure d'or, Au^2Cl, et des chlorures acides, des composés doubles cristallisés, afin de fixer, avec plus de précision qu'on ne l'a fait jusqu'ici, la capacité de combinaison de l'or dans les sels au minimum. Le protochlorure, auquel on a eu recours jusqu'ici pour déterminer cette capacité, n'est en effet ni cristallin ni volatil et ne peut être obtenu que comme produit de passage dans la dissociation du trichlorure d'or, d'où résultent au sujet de sa composition des incertitudes nécessaires. En suivant cet ordre d'idées, j'ai rencontré un protochlorure d'or et de phosphore, $Au^2Cl, PhCl^3$, qui m'a donné des dérivés alcooliques intéressants, parmi lesquels je citerai l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux, $Au^2Cl, Ph(C^4H^5)^3O^6$ et l'éther chlauroso-triméthylphosphoreux, $Au^2Cl, Ph(C^2H^3)^3O^6$.

Parallèlement à l'action des chlorures, j'ai étudié l'action des bromures acides sur les bromures d'or, et j'ai préparé de cette façon un protobromure d'or et de phosphore, $Au^2Br, PhBr^3$, et un perbromure d'or et de phosphore, $Au^2Br^3, PhBr^5$.

Enfin, en cherchant à remplacer dans les composés précédents l'un des chlorures par le bromure correspondant, j'ai réussi à former une combinaison cristallisée, $Au^2Br, PhCl^3$, qu'il convient de considérer comme un protochlorobromure.

La première Partie de ce travail sera consacrée aux composés au minimum et je ferai connaître :

---

(1) M. Debray, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 984.

I. Le protochlorure d'or et de phosphore;
II. Ses dérivés alcooliques;
III. Le protobromure d'or et de phosphore;
IV. Le protochlorobromure correspondant.

Dans la seconde Partie j'examinerai :

V. Le perchlorure d'or et de phosphore;
VI. Diverses réactions donnant naissance aux deux chlorures d'or et de phosphore, parmi lesquels j'étudierai l'action des chlorures de phosphore sur l'or métallique, ainsi que sur un composé que M. Thomsen a fait connaître, et qu'il regarde comme le chlorure d'or intermédiaire, Au^2Cl^2. Je décrirai ensuite :

VII. Le perbromure d'or et de phosphore, en insistant sur l'action des bromures de phosphore vis-à-vis de l'or métallique;
VIII. Le perchlorure d'or et de soufre;
IX. Le perchlorure d'or et de sélénium;
X. Enfin l'action des chlorures et bromures d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de titane, etc., sur les chlorures et bromures d'or, ce qui me conduira à parler du trichlorure et du tribromure d'or cristallisés.

Ce travail a été fait au Conservatoire des Arts et Métiers, dans le laboratoire de M. Aimé Girard; je ne saurais trop le remercier de l'affectueux intérêt avec lequel il a suivi ces recherches, et de la direction qu'il a su leur imprimer.

Je me fais également un devoir de remercier M. Debray, auprès de qui j'ai toujours trouvé, en même temps que de savants conseils, un accueil des plus bienveillants.

PREMIÈRE PARTIE.

I.

PROTOCHLORURE D'OR ET DE PHOSPHORE

$Au^2Cl, PhCl^3$.

Avant de commencer la description de ce composé, je rappellerai que MM. Schützenberger et Fontaine [1] ont obtenu des combinaisons entre le trichlorure de phosphore et le protochlorure de platine, l'une répondant à la formule $Pt^2Cl^2, PhCl^3$ (chlorure phosphoplatineux), l'autre à la formule $Pt^2Cl^2, 2PhCl^3$ (chlorure phosphoplatinique) — ($Pt = 99$). L'analogie de constitution entre les composés de MM. Schützenberger et Fontaine, et celui que je vais faire connaître, ne répond pas à une complète analogie de propriétés.

Quand on chauffe à 150°, en tubes scellés, du protochlorure d'or avec un grand excès de trichlorure de phosphore, on obtient un liquide limpide d'où se déposent par refroidissement de grands prismes obliques, parfaitement incolores, mesurant quelquefois plusieurs centimètres de longueur et nettement isolés les uns des autres. La composition de ces cristaux est celle d'un protochlorure double dont la formule serait $Au^2Cl, PhCl^3$.

Le protochlorure d'or, qui est le point de départ de la préparation du composé double, et que l'on ne peut obtenir que par la dissociation ménagée du trichlorure d'or, se présente rarement à l'état de pureté absolue, exempt d'or réduit ou de trichlorure non décomposé.

J'ai suivi dans cette préparation les indications four-

---

[1] MM. Schützenberger et Fontaine, *Société chimique*, p. 482; 1872.

nies par Berzelius ([1]), en les modifiant légèrement, et voici les dispositions qui m'ont semblé les meilleures à adopter.

Je prends une petite capsule de porcelaine à manche; je remplace le manche de bois par une baguette de verre, que je recourbe, et que je scelle à la capsule au moyen du lut au silicate de soude et à l'amiante; je dispose cette capsule, dont le manche est assujetti à l'aide d'une pince, sur un bain d'alliage métallique (plomb, étain, bismuth), que je chauffe à 195°-200°. Dans cette capsule, je place du chlorhydrate de trichlorure d'or; en ayant soin d'agiter sans cesse la masse et d'écraser, avec une baguette de verre, les grumeaux à mesure qu'ils se forment, on trouve au bout d'une ou deux heures une poudre jaune-citron, bien homogène, qui constitue le protochlorure d'or presque pur.

Le protochlorure d'or ainsi produit est une poudre non cristalline, non volatile, même en présence d'un courant d'acide chlorhydrique.

Il est inaltérable à l'air sec, même à la lumière, et j'ai pu conserver ainsi, dans un tube fermé à la lampe, du protochlorure d'or pendant plus de trois ans.

A l'air humide, de même qu'en présence de l'eau froide, il se décompose en or métallique et en trichlorure d'or. En présence de l'eau bouillante la réaction est beaucoup plus rapide.

J'ai même eu l'occasion d'observer que la présence du chlorure de potassium, du chlorure de calcium active la décomposition par l'eau du protochlorure d'or.

Le protochlorure d'or dont je me suis servi a été, à plusieurs reprises, analysé et a toujours donné des nombres se rapprochant de ceux qu'exige la formule Au^2Cl ([2]).

([1]) Berzelius, *Traité de Chimie*, p. 355; éd. Didot, 1846.

([2]) L'analyse d'un protochlorure d'or que cite Berzelius (édition Bruxelles, 1838, t. II, p. 200) ne répond pas aux chiffres que je vais

L'analyse que je rapporte plus bas, et qui a été faite en traitant le protochlorure d'or par l'eau bouillante, montre que la décomposition se fait suivant l'équation

$$3\,(Au^2Cl) = 2\,Au^2 + Au^2Cl^3.$$

			Théorie.
Or réduit par l'action de l'eau...	57,17	84,28	84,73
Or à l'état d'Au^2Cl^3.....	27,11		
Chlore.....	»	15,71	15,28

Pour obtenir, à l'aide du protochlorure d'or, le composé double dont j'ai parlé plus haut, voici de quelle façon j'opère :

Dans un tube de verre, fermé d'un bout, j'introduis 1^{gr} à $1^{gr},500$ de protochlorure d'or, et je le recouvre de 10^{cc} environ de trichlorure de phosphore ; je scelle le tube à la lampe, et je le place dans un bain d'huile, préalablement chauffé à 150°. Au bout de dix minutes environ, si l'on retire le tube du bain d'huile, on constate qu'une partie du protochlorure d'or s'est dissoute dans le trichlorure de phosphore, tandis que l'autre s'est transformée en un composé insoluble, de couleur rousse ; ce produit, dont la composition est variable, et qui contient, en même temps que de l'or réduit, du perchlorure de phosphore, doit être considéré, ainsi qu'on le verra plus bas, comme un produit de décomposition du protochlorure double.

Pour séparer aisément de ce résidu insoluble le trichlorure de phosphore, au sein duquel va cristalliser tout à l'heure le protochlorure double, j'emploie l'artifice suivant : je retire du bain d'huile le tube encore chaud, et je l'incline doucement de façon à décanter, vers l'une des

---

donner. Il est probable que le protochlorure analysé contenait encore du trichlorure. Les nombres annoncés par Berzelius sont, en effet, les suivants

Or.....	73,57
Chlore.....	26,43

extrémités, le liquide entièrement débarrassé du composé roux.

Au bout d'une heure environ, le protochlorure double a cristallisé et il ne reste plus qu'à recueillir les cristaux. Dans ce but, je coupe le tube, j'en effile l'extrémité, puis je décante le trichlorure de phosphore, et j'enlève les dernières traces de ce liquide en adaptant l'extrémité du tube au caoutchouc de la trompe.

Les cristaux une fois secs, je les introduis rapidement dans une ampoule tarée, que je ferme aussitôt. Je place l'ampoule dans un tube contenant de l'eau alcaline faible, et que je scelle à la lampe. Par un coup brusque, je détermine la rupture de l'ampoule, et la décomposition se fait sans perte de chlore.

J'ai employé ce même procédé dans l'analyse de différents produits dont je parlerai tout à l'heure, et qui se décomposent par l'eau si brusquement que l'on ne pourrait, sans cette précaution, obtenir un dosage exact.

La décomposition du protochlorure double donne naissance à de l'acide chlorhydrique, à de l'acide phosphoreux, et par suite à de l'or réduit. Je recueille l'or sur un filtre. Dans la liqueur filtrée, je dose l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent; puis, après avoir séparé l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique et avoir fait bouillir, en présence de l'acide nitrique pour peroxyder l'acide phosphoreux, je précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les analyses que j'ai faites du produit m'ont fourni des résultats conformes à la formule $Au^2Cl, PhCl^3$.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or	53,82	53,63	53,71	53,24
Chlore	38,55	»	38,81	38,37
Phosphore	8,16	8,10	8,22	8,37

On peut donner de la constitution du protochlorure

d'or et de phosphore une démonstration très simple. Si cette constitution est celle que la formule ci-dessus représente, lorsque l'on traite le protochlorure double par l'eau, on doit obtenir une quantité d'acide phosphoreux, capable de réduire deux molécules de protochlorure d'or, en sorte que, tout l'or du composé ayant été précipité par l'eau, il doit rester dans les liqueurs assez d'acide phosphoreux pour réduire autant d'or que le composé en contenait.

L'expérience a vérifié ce fait; j'ai pris du protochlorure double et je l'ai traité par l'eau. J'ai filtré et j'ai obtenu 0,085 d'or réduit; puis j'ai saturé presque entièrement, au moyen d'une solution alcaline, le liquide filtré, et j'y ai ajouté une dissolution de chlorure d'or préalablement neutralisée par le carbonate de chaux. Une nouvelle quantité d'or s'est précipitée, qui pesait 0,102. La légère différence que présentent ces deux chiffres tient à ce que, dans la première opération, les liqueurs filtrent avec une coloration violette, qui indique la présence d'une certaine quantité d'or.

Le protochlorure d'or et de phosphore n'est ni fusible ni volatil. Chauffé dans un tube vers 100°, il se décompose et donne naissance à un produit roux, non cristallisé, contenant de l'or réduit, du pentachlorure de phosphore, analogue par conséquent au produit que l'on obtient comme résidu dans la préparation du protochlorure double; il se dégage en même temps du trichlorure de phosphore.

Cependant la décomposition n'est pas toujours aussi complexe, et l'on peut, par un tour de main, constater que le composé double se dissocie, dans certaines circonstances, en trichlorure de phosphore et en protochlorure d'or sans production de composé roux. Il suffit de projeter en effet, dans une capsule, reposant sur un bain d'alliage, et chauffé à 100°-110°, une petite quantité de protochlorure

double, pour voir les cristaux donner immédiatement naissance à une poudre jaune, qui est le protochlorure d'or.

Le protochlorure d'or et de phosphore est inaltérable dans l'air sec, même à la lumière. Mais, exposé à l'air humide, il fournit de l'acide phosphoreux qui réduit l'or. L'eau donne naissance immédiatement à la même réaction; on a vu plus haut comment j'ai pu constater la présence de l'acide phosphoreux dans les produits de la décomposition par l'eau du protochlorure double.

Traité par les alcools de la série grasse, le protochlorure double donne des dérivés qui seront étudiés dans le Chapitre suivant.

Il est soluble dans le trichlorure d'arsenic.

Il est soluble dans le trichlorure de phosphore, qui en dissout 12 pour 100 à 150° et 1 pour 100 à 15°.

Enfin, le chlore, agissant soit sur le composé sec, soit sur le composé dissous dans le trichlorure de phosphore, le transforme en un corps jaune cristallin dont il sera question plus bas et qui est le perchlorure d'or et de phosphore $Au^2Cl^3, PhCl^5$.

L'action du perchlorure de phosphore aboutit à la production du même composé.

II.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU PROTOCHLORURE DOUBLE.

Si l'on fait tomber doucement, dans l'alcool absolu, des cristaux de protochlorure d'or et de phosphore, ceux-ci se dissolvent instantanément avec élévation de température. Si l'on traite par l'eau la liqueur alcoolique, on voit se précipiter un composé huileux, dense et incolore, tandis que l'eau reste chargée d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

La constitution de ce composé huileux, peut, comme on

le verra plus loin, être représentée par la formule

$$Au^2Cl, Ph(C^4H^5)^3O^6,$$

et il peut être considéré comme un éther chlauroso-triéthylphosphoreux, dérivant d'un acide Au^2Cl, PhH^3O^6, que je n'ai pu isoler; car, quand on traite le protochlorure d'or et de phosphore par l'eau, il y a formation d'acide phosphoreux et par suite d'or réduit.

On peut encore obtenir le composé dont il vient d'être question, soit en prenant du protochlorure d'or, le recouvrant d'alcool absolu et laissant tomber dans le liquide quelques gouttes de trichlorure de phosphore; soit encore en traitant le protochlorure d'or par de l'alcool absolu, dans lequel on a ajouté d'avance quelques gouttes de trichlorure de phosphore. Mais, dans l'un et l'autre cas, par suite de l'addition d'un excès de trichlorure de phosphore, que l'on ne saurait éviter, on voit, au moment de la précipitation par l'eau, se former de l'acide phosphoreux, qui réduit une partie du composé, en sorte que ces deux dernières méthodes, qui sont, il est vrai, plus expéditives, donnent un rendement inférieur.

Je les ai décrites cependant, parce qu'elles me paraissent apporter un argument en faveur de la constitution que j'attribuais tout à l'heure au composé. Railton (1) a en effet montré que l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool absolu fournit de l'éther triéthylphosphoreux

$$Ph(C^4H^5)^3O^6,$$

et il est facile de supposer que cet éther, une fois formé, réagit sur le protochlorure d'or et entre en combinaison avec lui.

Pour établir ce fait, j'ai préparé de l'éther triéthylphosphoreux par la méthode de Railton (2) (action du trichlo-

---

(1) Railton, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 52.
(2) *Ibid.*, p. 52.

rure de phosphore sur l'éthylate de soude en présence de l'éther absolu); je l'ai mis en contact avec du protochlorure d'or, qui s'est en partie dissous en formant une huile insoluble dans l'eau et contenant de l'or; mais il m'a été impossible de purifier cette huile et d'en faire l'analyse. La réaction est en effet accompagnée de réactions secondaires, et l'huile se trouve mélangée d'éther triéthylphosphoreux en excès. L'identité entre les deux composés ne me semble cependant pas douteuse.

Cette réaction de protochlorure double sur l'alcool absolu est générale pour les alcools homologues de la série. J'ai obtenu en effet avec l'alcool propylique (bouillant à 96°-100°), avec l'alcool butylique (bouillant à 106°-109°), avec l'alcool amylique (bouillant à 132°), des huiles denses, exactement semblables au composé que je viens de faire connaître. J'ai préparé également, en traitant le protochlorure double par l'alcool méthylique pur, de beaux cristaux incolores, fusibles à 100°-101°.

Parmi tous ces dérivés alcooliques, deux seulement ont fixé mon attention, le dérivé éthylique et le dérivé méthylique.

MM. Schützenberger et Fontaine ont également obtenu par l'action de l'alcool absolu, sur les composés phosphoplatineux, des dérivés alcooliques, dont la constitution est analogue à celle des produits que je vais faire connaître.

a. — Éther chlauroso-triéthylphosphoreux

$$Au^2Cl, Ph(C^4H^5)^3O^6.$$

J'ai insisté au commencement de ce paragraphe sur la préparation de ce composé. Je n'y reviendrai pas, et j'aborderai de suite les procédés d'analyse qui m'ont permis d'en déterminer la constitution.

Après avoir recueilli le produit huileux sur un entonnoir à robinet, je le pèse et je le dissous dans l'eau alcaline.

Pour doser l'or, il ne suffit pas de faire bouillir cette solution ; il se forme dans ce cas de l'aurite de potasse, et cet aurite, comme l'a montré Berzélius ([1]), comme je l'ai observé moi-même, résiste à une ébullition prolongée. Il faut, pour obtenir l'or par réduction, évaporer à sec à 110° la solution alcaline, dont je viens de parler. Le résidu sec est repris par l'eau ; je filtre pour recueillir l'or et, dans la liqueur, je dose le chlore et le phosphore, comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent. Enfin une analyse élémentaire complète les résultats qui sont consignés dans le Tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Or.....	»	49,48	49,81	»	»	49,43
Chlore.....	8,62	8,55	9,05	»	»	8,91
Phosphore...	»	7,39	»	»	»	7,79
Carbone.....	»	»	»	18,34	17,75	18,06
Hydrogène...	»	»	»	4,19	3,92	3,77
Oxygène.....	»	»	»	»	»	12,04

L'éther chlauroso-triéthylphosphoreux est un liquide légèrement visqueux, se solidifiant vers —10° en une masse blanche cristalline.

Sa densité est de 2,025.

Il est inaltérable à l'air et ne commence à se décomposer que vers 100° ; il ne se volatilise pas.

Il est insoluble dans l'eau qui n'exerce sur lui aucune action décomposante.

Il est soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther, la benzine et se retrouve inaltéré après l'évaporation du dissolvant.

L'oxyde de carbone, le trichlorure de phosphore, qui forment, avec les composés platineux préparés par MM. Schützenberger et Fontaine, des produits d'addition, n'agissent pas sur l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

([1]) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. II, p. 378 ; éd. Didot, 1846.

Il en est de même de l'acide sulfureux gazeux qui ne le réduit pas.

Le gaz ammoniac n'agit pas davantage; c'est ainsi qu'une certaine quantité d'éther a été, dans un verre de montre, exposée pendant un mois à l'action du gaz ammoniac sec, sans que son aspect ait changé, sans que son poids ait subi la moindre variation.

Il n'en est pas de même d'une solution d'ammoniaque. Celle-ci dissout immédiatement le composé, en donnant une liqueur incolore; d'où l'on peut, par addition d'un acide, précipiter le composé huileux sous sa forme primitive.

Si l'on évapore à 35-40° une solution ammoniacale du composé, on obtient, au bout de quelques jours, une masse blanche, légèrement déliquescente, formée de cristaux enchevêtrés, affectant la forme de feuilles de fougère. Cette masse cristalline est soluble dans l'eau, et le composé huileux peut être, comme auparavant, précipité à l'aide d'un acide.

L'ammoniaque ne paraît donc pas saponifier l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux et semble former plutôt un simple produit d'addition. Les analyses que j'ai faites du composé ammoniacal paraissent lui assigner la formule

$$Au^2 Cl, Ph(C^4 H^5)^3 O^6, 2 Az H^3.$$

J'ai en effet trouvé :

		Théorie.
Ammoniaque.....	7,04	7,84

Les dosages d'ammoniaque ont été toujours faibles; cela tient à ce que l'éther absorbe assez difficilement cet alcali, et il arrive même, en certaines circonstances, que l'ammoniaque s'évapore avant que le composé ammoniacal se soit formé. Il est bon alors, après une première évaporation, de recouvrir le produit d'ammoniaque et d'évaporer de nouveau.

L'action de la potasse a été également étudiée avec soin, et là encore je n'ai pu constater une saponification véritable.

On peut en effet dissoudre à froid avec la plus grande facilité l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux dans la potasse, et le précipiter par l'addition d'un acide.

Il y a là probablement formation d'un composé analogue au composé ammoniacal, mais ce composé est plus instable. Quand on cherche en effet à évaporer, soit dans le vide, soit à la chaleur du bain-marie, le solution potassique, il y a, vers la fin de l'opération, séparation des deux composants : l'huile se précipite au milieu des cristaux de potasse caustique. Si l'on ajoute de l'eau à un semblable mélange, tout se redissout comme précédemment.

On peut déterminer cependant la décomposition partielle du produit huileux, en le faisant bouillir avec une solution de potasse étendue. Dans ce cas, il se forme du chlorure de potassium, et l'or reste dissous à l'état d'aurite de potasse.

Une solution de potasse alcoolique, même à froid, détermine ce même phénomène.

b. — Éther chlauroso-triméthylphosphoreux

$$Au^2Cl, Ph(C^2H^3)^3O^6,$$

Quand on traite du protochlorure d'or et de phosphore par de l'alcool méthylique pur et absolu, une vive réaction se déclare, l'alcool s'échauffe et les cristaux disparaissent. Mais, par refroidissement, de longues aiguilles incolores ne tardent pas à se déposer, enchevêtrées les unes dans les autres, qu'on recueille et qu'on laisse égoutter sur du papier buvard. Le procédé d'analyse qui m'a servi pour reconnaître la constitution du dérivé méthylique est exactement celui que j'ai décrit tout à l'heure à propos du dérivé éthylique. Les chiffres que

j'ai obtenus montrent que ce composé, homologue du précédent, constitue l'éther chlauroso-triméthylphosphoreux, $Au^2Cl, Ph(C^2H^3)^3O^6$.

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Or.....	55,19	55,58	55,05	»	55,26
Chlore.....	»	9,42	10,07	»	9,96
Phosphore.....	»	8,40	»	»	8,69
Carbone.....	»	»	»	9,81	10,09
Hydrogène.....	»	»	»	2,47	2,52
Oxygène.....	»	»	»	»	13,46

Les cristaux dont je viens de parler fondent à 100°-101° et reprennent vers 95° leur forme cristalline.

Ils sont légèrement altérables à l'air; comme le dérivé éthylique, ils ne peuvent se volatiliser sans décomposition.

Ils sont insolubles dans l'eau; ils sont solubles, mais non en toute proportion, dans l'alcool ordinaire, l'alcool méthylique, l'éther, la benzine. Leur solubilité dans l'alcool méthylique a été mesurée à 20° et a été trouvée de 8,07 pour 100.

Enfin ils sont solubles dans la potasse et dans l'ammoniaque en donnant des produits analogues à ceux que donne l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

III.

PROTOBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE.

$Au^2Br, PhBr^3$.

Le protobromure d'or et de phosphore se présente en grands cristaux, isolés les uns des autres. Ce sont des prismes obliques, incolores, doués cependant d'un léger reflet verdâtre, que l'on peut attribuer à des traces d'or réduit.

Pour obtenir le protobromure d'or, qui doit servir à la préparation du protobromure double, je chauffe dans

la capsule de porcelaine, dont j'ai parlé plus haut, reposant sur le bain d'alliage métallique, du tribromure d'or jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une poudre jaune légèrement verdâtre. La température du bain d'alliage doit être maintenue à 140°-150°.

Le protobromure d'or est une poudre non cristalline, qui, après avoir été exposée quelque temps à la lumière, dans l'air sec, prend une teinte vert-olive, qui paraît être plutôt le résultat d'une modification isomérique que le fait d'une décomposition. Le protobromure reste quand même en effet insoluble dans l'eau et conserve les mêmes propriétés que primitivement. Les nombres suivants, qu'une analyse m'a fournis, répondent à la formule Au^2Br :

		Théorie.
Or.....	71,35	71,12
Brome.....	28,65	28,88

Une fois le protobromure d'or obtenu, je prépare le protobromure double par un procédé identique à celui qui m'a servi à préparer le protochlorure d'or et de phosphore. J'introduis dans un tube du protobromure d'or; je le recouvre d'un excès de tribromure de phosphore, je ferme le tube et je le place dans un bain d'huile chauffé d'avance à 140-150°. Au-dessus de cette température le rendement en protobromure double est plus élevé, mais les cristaux sont moins purs. Comme dans le cas du protochlorure double, une partie du protobromure d'or se dissout dans le tribromure de phosphore ; l'autre constitue un résidu, qu'il faut séparer du tribromure de phosphore, au milieu duquel doit cristalliser le composé double. J'opère alors par le procédé que j'ai décrit plus haut et qui consiste à prendre le tube chaud au sortir du bain d'huile et à le retourner doucement pour opérer la décantation dans l'intérieur de ce tube même. Lorsque le protobromure double s'est déposé par refroidissement, j'ouvre le tube,

je l'effile et, après avoir décanté le protobromure de phosphore, je sèche les cristaux dans le vide, en ayant soin de placer le tube qui les renferme dans une étuve chauffée à 100°-105°. Les cristaux sont recueillis dans une ampoule tarée. L'analyse se poursuit comme dans le cas du protochlorure double et conduit aux résultats suivants, qui sont conformes à la formule $Au^2Br, PhBr^3$:

		Théorie.
Or	36,30	35,95
Brome	58,47	58,59
Phosphore	5,50	5,65

Le protobromure d'or et de phosphore n'est pas aussi stable que le protochlorure double, et l'on ne peut, comme celui-ci, le conserver indéfiniment dans l'air sec.

L'air humide et l'eau par conséquent le décomposent en acide bromhydrique et en acide phosphoreux qui réduit tout l'or que le composé contenait.

L'alcool absolu réagit sur le protobromure double, comme il réagit sur le protochlorure double et donne une liqueur, qui précipite par addition d'eau une huile dense et incolore dont l'aspect est identique à celui de l'éther chlauroso-triéthylphosphoreux.

La solubilité du protobromure double dans le tribromure de phosphore est de 8,8 pour 100 à 180° et de 1,2 pour 100 à 20°.

Le brome attaque le protobromure double et le fait passer à l'état de perbromure double $Au^2Br^3, PhBr^5$.

IV.

PROTOCHLOROBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE, $Au^2Br, PhCl^3$.

Le seul chlorobromure que j'aie pu préparer répond à la formule $Au^2Br, PhCl^3$. Il est constitué par de grands

prismes incolores, identiques à ceux qui constituent le protochlorure double.

Ce chlorobromure est difficile à obtenir à l'état de pureté, comme le fera comprendre le détail des expériences suivantes.

Si l'on traite en effet en tubes scellés à 150° du protobromure d'or par le trichlorure de phosphore, on obtient par refroidissement des cristaux incolores, qui, une fois recueillis et séchés, au moyen des procédés que j'ai décrits à propos du protochlorure double, donnent à l'analyse les nombres qui suivent :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Or.....	49,14	48,03	47,83	48,35	48,34
Brome.....	»	13,02	12,29	15,02	13,77
Chlore.....	»	30,42	31,01	28,96	30,13
Phosphore...	»	8,73	8,57	»	8,60

Ces nombres, qui ne sont pas d'ailleurs d'une concordance satisfaisante, ne répondent à aucune formule rationnelle.

Après avoir longtemps cherché une interprétation de ces résultats, je me suis arrêté à une hypothèse que j'ai ensuite cherché à vérifier par l'expérience.

Quand on traite du protobromure d'or par le trichlorure de phosphore, il se forme du chlorobromure

$$Au^2Br, PhCl^3.$$

Mais cette réaction se complique de deux autres réactions secondaires : d'une part, le trichlorure de phosphore réagit sur le protobromure d'or et donne du protochlorure double $Au^2Cl, PhCl^3$; ce dernier corps d'un côté, le chlorobromure de l'autre, étant en quantités à peu près équivalentes. D'autre part, le tribromure de phosphore, formé dans la réaction précédente, agit sur le protobromure d'or et donne du protobromure double $Au^2Br, PhBr^3$.

C'est donc en réalité un mélange de trois corps iso-

morphes, doués dans le trichlorure de phosphore de solubilités analogues, que l'on obtient dans ce cas. Il suffit alors de supposer que ce mélange est constitué en quantités équivalentes de protochlorure double et de chlorobromure, le tout souillé de 5 pour 100 de protobromure double, pour obtenir des chiffres qui concordent sensiblement avec l'analyse précédente :

Or	47,97
Brome	12,99
Chlore	30,25
Phosphore	8,78

Pour vérifier l'exactitude de l'hypothèse que je viens d'émettre, j'ai cherché une méthode qui me permît de débarrasser le chlorobromure $Au^2Br, PhCl^3$ des deux corps isomorphes auxquels il était mélangé, le protochlorure double et le protobromure double; et voici les résultats auxquels je suis parvenu :

Pour éliminer le protochlorure double, il suffit d'ajouter, dans le tube où se fait la réaction du trichlorure de phosphore sur le protobromure d'or, une petite quantité de tribromure de phosphore, afin d'empêcher que le trichlorure de phosphore ne transforme le protobromure d'or en protochlorure.

De plus, pour détruire le protobromure double, il suffit de traiter à chaud par un excès de trichlorure de phosphore les cristaux une fois secs; j'ai reconnu en effet par une expérience directe que le trichlorure de phosphore transforme le protobromure double en chlorobromure, $Au^2Br, PhCl^3$.

Ces différents faits bien établis, je décrirai maintenant la méthode qui m'a servi à préparer le chlorobromure.

On prend 1^{gr} de protobromure d'or, que l'on place dans un tube à sceller ; on ajoute quelques gouttes de tribromure de phosphore, afin d'humecter simplement le composé aureux, puis on recouvre le tout de trichlorure de

phosphore; on chauffe à 150°, on retourne le tube, on recueille les cristaux comme précédemment. L'analyse se poursuit comme dans le cas du protochlorure double, à cette différence près qu'il faut doser le brome en même temps que le chlore. La quantité de brome que le composé renferme est obtenue en faisant passer un courant de chlore sur le mélange de chlorure et de bromure d'argent, puis en réduisant le chlorure d'argent par l'hydrogène.

L'analyse de cristaux obtenus dans les conditions que je viens de signaler a donné des nombres que l'on peut interpréter en disant qu'ils représentent du chlorobromure, auquel serait mélangé du protobromure double (environ 14 pour 100).

		Théorie.
Or	45,79	45,87
Brome	25,12	24,84
Chlore	22,22	22,05
Phosphore	6,97	7,20

Cette méthode a donc eu l'avantage de débarrasser le produit du protochlorure double, et il ne reste plus comme impureté que le protobromure double. Comme je l'ai dit plus haut, on reprend ces cristaux une fois secs par le trichlorure de phosphore, à 150°, pour transformer en chlorobromure tout le protobromure double. On obtient alors les nombres suivants, qui sont conformes à la formule $Au^2Br, PhCl^3$, que j'annonçais au début de ce paragraphe :

		Théorie.
Or	47,34	47,52
Brome	18,70	19,30
Chlore	26,10	25,69
Phosphore	7,96	7,48

Le chlorobromure ainsi obtenu offre les mêmes propriétés que les protochlorure et protobromure d'or et de phosphore.

La solubilité dans le trichlorure de phosphore est de

8 pour 100 à 150°, et de 1,4 pour 100 à 20°. On comprend dès lors, en comparant cette solubilité à celle des deux composés précédents, comment ces trois corps isomorphes, se déposant simultanément, dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le protobromure d'or, ne peuvent être séparés par des cristallisations fractionnées, et comment il faut, pour obtenir le chlorobromure à l'état de pureté, avoir recours à la longue et délicate préparation que je viens de décrire.

Quant à l'autre chlorobromure, dont il est permis de prévoir l'existence, et qui répondrait à la formule

$$Au^2Cl, PhBr^3,$$

je n'ai pu le rencontrer. Quand on traite en effet le protochlorure d'or par le tribromure de phosphore, on n'obtient que du protobromure double, ainsi que l'indiquent les nombres suivants :

		Théorie.
Or	35,22	35,95
Brome	58,61	58,39
Phosphore	»	5,65

J'ai vérifié, en faisant passer un courant de chlore sur le bromure d'argent, obtenu dans l'analyse précédente, que le composé ne contenait pas de chlore.

SECONDE PARTIE.

V.

PERCHLORURE D'OR ET DE PHOSPHORE.

$$Au^2Cl^3, PhCl^5.$$

Quand on traite le trichlorure d'or par le pentachlorure de phosphore soit sec, soit mieux encore dissous dans le

trichlorure de phosphore, on voit prendre naissance une poudre jaune-citron, que l'on reconnaît au microscope être formée de fines aiguilles.

On peut obtenir, au lieu de ces aiguilles microscopiques, de petits cristaux jaunes, en dissolvant le pentachlorure de phosphore, non plus dans le trichlorure, mais dans le chlorure d'arsenic.

Quel que soit leur mode de production, la composition de ces cristaux est la même et répond à celle d'un perchlorure double, dont la formule serait Au^2Cl^3, $PhCl^5$.

Pour préparer le perchlorure d'or et de phosphore, on peut, comme je le disais tout à l'heure, traiter le trichlorure d'or par le pentachlorure de phosphore en présence du trichlorure de phosphore; mais, à cause de la facilité avec laquelle le trichlorure entre en déliquescence, je préfère me servir du protochlorure d'or. Dans ce cas, le procédé consiste à attaquer vers 140°-150° du protochlorure d'or par le pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure, en ayant soin d'employer $1^{éq}$ de protochlorure d'or pour $2^{éq}$ de pentachlorure de phosphore. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée, et l'on voit le trichlorure de phosphore rempli d'une poudre floconneuse jaune, qui s'y tient en suspension: cette poudre est constituée par un amas d'aiguilles microscopiques.

Pour recueillir le nouveau produit, je fais usage d'un entonnoir fermé (entonnoir à brome), près du robinet duquel je dispose de la laine de verre; afin d'activer la filtration, je place l'entonnoir sur un ballon, dans l'intérieur duquel je détermine, au moyen de la trompe, une légère dépression. Le produit ayant été rassemblé sur l'entonnoir et lavé avec du trichlorure de phosphore, il ne reste plus qu'à enlever les dernières traces de ce liquide. Dans ce but, je ferme le robinet de l'entonnoir, et j'adapte la trompe à la tubulure du bouchon. Au bout d'un quart

d'heure, le produit est sec, et je l'introduis rapidement dans une ampoule tarée.

Pour faire l'analyse du perchlorure double ainsi recueilli, je brise l'ampoule dans un tube scellé au sein de l'eau alcaline, puis la liqueur parfaitement limpide est reprise, acidulée par l'acide nitrique; l'or et le chlore sont précipités en même temps par le nitrate d'argent; je filtre, et dans la liqueur filtrée je dose le phosphore par la méthode du phosphate ammoniaco-magnésien. Quant au précipité d'oxyde d'or et de chlorure d'argent, il est légèrement séché, puis repris par l'eau régale, de manière à séparer, après dilution par l'eau, d'un côté le chlorure d'argent que je pèse, de l'autre le chlorure d'or que je précipite par l'hydrogène sulfuré.

Les analyses suivantes ont vérifié la formule

$$Au^2Cl^3, PhCl^5,$$

que j'ai annoncée au commencement de ce paragraphe.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or.....	38,91	39,02	38,40	38,47
Chlore	»	55,33	»	55,46
Phosphore....	5,89	6,10	5,98	6,05

Le perchlorure d'or et de phosphore est presque insoluble, même à chaud, dans le trichlorure de phosphore; aussi ne cristallise-t-il dans ces conditions qu'en aiguilles microscopiques; il n'en est pas de même, comme je l'ai dit plus haut, quand on emploie comme dissolvant le trichlorure d'arsenic.

Si l'on attaque en effet en tube scellé, à la température de 150°, de l'or en éponge par le pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure d'arsenic, on obtient par refroidissement de fines aiguilles jaunes, qui, séparées du chlorure d'arsenic et séchées à 60° dans le vide, ont une composition identique à celle du produit obtenu en présence du trichlorure de phosphore, $Au^2Cl^3, PhCl^5$:

		Théorie.
Or	38,48	38,47
Chlore	»	55,46
Phosphore	5,90	6,05

J'ai vérifié que ce composé ne contenait pas d'arsenic.

Le perchlorure d'or et de phosphore ne fond pas à la chaleur. Soumis dans un tube à la température de 120°, il se dissocie en dégageant du pentachlorure de phosphore; mais, dans ces conditions, je n'ai pu faire perdre au composé plus de 20 pour 100 de son poids et la séparation des deux chlorures ne se trouve pas ainsi parfaitement établie.

J'ai réussi à obtenir plus nettement cette séparation en effectuant le départ du pentachlorure de phosphore, non plus dans un tube, mais à l'air libre, et en faisant usage dans ce but d'une capsule chauffée à 120° sur un bain d'alliage. Il suffit, comme je l'ai expliqué à propos de la dissociation du protochlorure double, de projeter dans la capsule chaude une petite quantité de perchlorure d'or et de phosphore, et, quand on juge l'opération terminée, quand le composé est devenu parfaitement rouge, d'enlever rapidement la capsule du bain d'alliage. Le résidu laissé dans ces conditions a été analysé, et les chiffres obtenus montrent que ce résidu est bien du trichlorure d'or, Au^2Cl^3, et que le perchlorure double s'est dissocié en ses deux composants :

		Théorie.
Or	65,24	64,91
Chlore	34,71	35,09

Ces expériences montrent en outre que le perchlorure double n'est pas volatil. J'avais espéré l'entraîner dans un courant de chlore sec; mais, dans ces conditions, il s'est nettement dissocié en trichlorure d'or et pentachlorure de phosphore.

Le perchlorure double émet à la température ordi-

naire des vapeurs, comme le pentachlorure de phosphore lui-même.

Il attire l'humidité de l'air et tombe en déliquescence; il se forme alors du trichlorure d'or, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.

L'alcool absolu réagit vivement sur le perchlorure double, mais ne semble pas donner un dérivé éthylique, comme le protochlorure double; la liqueur alcoolique obtenue ne précipite pas par l'eau; évaporée dans le vide, elle donne du trichlorure d'or, en même temps qu'un résidu sirupeux d'acide phosphorique.

L'hydrogène n'exerce, même à 100°, aucune action réductrice sur le perchlorure double.

Il en est de même du trichlorure de phosphore; on peut faire bouillir pendant deux ou trois heures du trichlorure de phosphore, tenant en suspension du perchlorure double, sans constater, après le refroidissement, l'altération du produit.

Mais les conditions ne sont plus les mêmes, si l'on ajoute à un semblable mélange de l'or en éponge: immédiatement, l'or attaque le perchlorure double, qui se transforme en protochlorure double $Au^2Cl, PhCl^3$.

VI.

EXAMEN DE DIVERSES RÉACTIONS, DONNANT NAISSANCE AUX DEUX CHLORURES D'OR ET DE PHOSPHORE.

a. Production simultanée des deux chlorures. Équilibre des réactions. — J'ai voulu vérifier si les deux chlorures doubles, que je viens de faire connaître, étaient les seuls qui pussent prendre naissance dans les réactions des chlorures de phosphore sur les chlorures d'or, et je n'ai, en effet, dans ces réactions, rencontré aucun autre chlorure double. Dans aucun cas, il ne se produit de composés mixtes, comme le seraient

$$Au^2Cl^3, PhCl^3 \text{ et } Au^2Cl, PhCl^5,$$

et les expériences qui vont suivre montrent que le trichlorure d'or agit sur le trichlorure de phosphore, avec la même intensité que le pentachlorure de phosphore agit sur le protochlorure d'or.

Si, en effet, on traite vers 150° en tube scellé du trichlorure d'or par le trichlorure de phosphore, on obtient simultanément le protochlorure double et le perchlorure double

$$(Au^2Cl^3)^2 + (PhCl^3)^2 = Au^2ClPhCl^3 + Au^2Cl^3, PhCl^5.$$

De même, si l'on chauffe 1^{éq} de protochlorure d'or avec 1^{éq} de pentachlorure de phosphore en présence du trichlorure, on produit encore les deux chlorures doubles

$$(Au^2Cl)^2 + (PhCl^5)^2 = Au^2Cl, PhCl^3 + Au^2Cl^3, PhCl^5.$$

Mais, dans un cas comme dans l'autre, on peut, soit en ajoutant de l'or réduit, soit en ajoutant du pentachlorure de phosphore, faire passer entièrement ce mélange des deux chlorures doubles, soit à l'état de protochlorure, soit à l'état de perchlorure d'or et de phosphore.

Il est facile, d'ailleurs, de se rendre compte de ce jeu de réactions en prenant deux tubes, en plaçant dans chacun d'eux 1^{éq} de protochlorure d'or et 1^{éq} de pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure, et chauffant l'un et l'autre à 150°; dans ces conditions, après refroidissement, on trouve dans les deux tubes un mélange des deux chlorures doubles, et il suffit alors d'ouvrir les tubes, d'ajouter dans l'un de l'or réduit, dans l'autre du pentachlorure de phosphore, pour obtenir d'un côté du protochlorure double, de l'autre du perchlorure double.

b. Action du trichlorure de phosphore sur un produit que M. Thomsen décrit comme constituant un chlorure d'or intermédiaire Au^2Cl^2. — M. Thomsen a décrit [1]

---

[1] Thomsen, *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. XIII, p. 337.

un chlorure d'or intermédiaire auquel il a attribué la formule Au^2Cl^2. Ce chlorure peut être, dit M. Thomsen, facilement obtenu en soumettant à l'action du chlore de l'or en éponge légèrement chauffé.

J'ai voulu rechercher si, à l'aide de ce chlorure intermédiaire et des chlorures de phosphore, je pourrais produire des composés doubles analogues à ceux que je viens de décrire.

Je me suis attaché tout d'abord à vérifier l'existence et la préparation du chlorure Au^2Cl^2, et, de quelque façon que j'aie opéré, je n'ai pu rencontrer un composé qui répondît à cette formule.

J'ai pris de l'or en éponge, préparé avec toutes les précautions qu'indique M. Thomsen (précipitation par l'acide sulfureux, traitement par l'acide nitrique et dessiccation à 170°). Je l'ai chauffé en présence d'un courant de chlore sec, à des températures qui ont varié de 100° à 220°, et j'ai reconnu qu'à toutes ces températures le produit de l'attaque de l'or était le trichlorure d'or, Au^2Cl^3, comme M. Debray l'avait annoncé pour la température de 300°, la quantité du trichlorure d'or augmentant à mesure que la température s'élève; mais, la masse s'empâtant, il reste toujours de l'or non attaqué; de plus, lorsque l'on s'approche de la température de 175°, une partie du trichlorure se transforme en protochlorure.

L'examen des divers produits obtenus aux températures consignées dans le Tableau ci-après a été fait avec le plus grand soin; la masse était traitée par l'eau pour séparer l'or du trichlorure. Si elle renfermait du protochlorure, on recueillait sur le filtre ce protochlorure en même temps que l'or non attaqué. Le filtre était repris par l'eau bouillante, et le protochlorure donnait ainsi une quantité de trichlorure d'or qui, multipliée par 3, fournissait la quantité de protochlorure que le produit primitif contenait.

Dans ces conditions, j'ai eu les résultats suivants :

	A				
	100°.	140°-145°.	175°-177°.	177°-183°.	200°-220°.
Or à l'état d'Au^2Cl...	0,0	0,0	3,5	6,5	13,5
Or à l'état d'Au^2Cl^3..	21,0	42,0	58,3	46,5	65,0
Or non attaqué.....	79,0	58,0	38,2	47,0	21,5

En présence de semblables résultats, il est difficile de comprendre par quels procédés M. Thomsen a réussi à obtenir un composé défini, répondant à la formule Au^2Cl^2, et « ne pouvant, ni à une forte chaleur, ni à une température basse, absorber une plus grande quantité de chlore ».

A ces résultats, il est vrai, on pourrait, à première vue, objecter que, le chlorure de M. Thomsen étant décomposable par l'eau en protochlorure et en trichlorure d'or, les produits que j'ai eus entre les mains, et dans lesquels j'ai reconnu la présence de ces deux chlorures, constituaient le chlorure intermédiaire Au^2Cl^2. Mais, comme ce chlorure se présente, d'après M. Thomsen, toujours à l'état de pureté, ne contenant que des traces de trichlorure, on doit retrouver, après avoir traité par l'eau, 1^{éq} de trichlorure d'or pour 1^{éq} de protochlorure. Or, mes analyses montrent que les quantités des deux chlorures, qui prennent ainsi naissance, ne sont pas dans les rapports simples qu'exige la formule de décomposition du chlorure Au^2Cl^2.

D'ailleurs, tous les produits que j'ai formés au-dessous de 175° ne contiennent pas de protochlorure, et il est plus simple de supposer, comme je l'ai dit plus haut, que le protochlorure, que j'ai rencontré, quand j'ai opéré au-dessus de 175°, provient de la décomposition du trichlorure, la température de 175° étant celle où le trichlorure d'or commence à se dissocier.

On se demande alors si, dans les produits examinés par M. Thomsen, mélanges de protochlorure, de trichlorure

et d'or non attaqué, les quantités d'or et de chlore ne se sont pas accidentellement rencontrées dans des proportions telles qu'elles aient représenté la composition d'un chlorure intermédiaire.

C'est ainsi que, si l'on calcule les quantités d'or, contenues dans le produit préparé à 175°-177°, on reconnaît que ce produit renferme $1^{éq}$ de chlore pour $1^{éq},17$ d'or, ce qui le rapproche beaucoup de la formule Au^2Cl^2.

Pour répondre au but que je m'étais proposé, de préparer un composé double avec le chlorure intermédiaire de M. Thomsen, j'ai, malgré mes hésitations sur l'existence réelle de ce composé, traité à 150° par le trichlorure de phosphore le produit obtenu à 175°-177°. Par refroidissement, j'ai eu un mélange de protochlorure, de perchlorure d'or et de phosphore.

On peut donc affirmer que, quand même le produit sur lequel j'ai opéré eût été le chlorure de M. Thomsen, celui-ci se détruirait par l'action du chlorure de phosphore et ne formerait pas de composés doubles.

c. — Action des chlorures de phosphore sur l'or métallique. — L'étude que j'ai faite des deux chlorures doubles d'or et de phosphore m'a permis d'examiner d'une façon plus complète que ne l'a fait Baudrimont [1] les produits engendrés par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'or métallique.

Baudrimont s'exprime ainsi :

« L'or est attaqué par le pentachlorure de phosphore avec formation de chloride phosphoreux et de trichlorure d'or. L'action, quoique peu marquée, est évidente; car, si on isole le produit, qu'on a dû ne pas trop fortement chauffer, on peut alors reconnaître : 1° qu'une plus forte chaleur le décomposera avec production de chlore et retour à l'or métallique; 2° qu'il est en grande partie so-

---

[1] Baudrimont, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 16.

luble dans l'eau, qui renferme après cela du chlorure d'or. »

De mon côté, j'ai reconnu qu'il n'y avait pas seulement, dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'or, formation de trichlorure d'or, mais aussi formation de perchlorure d'or et de phosphore.

Si l'on chauffe, en effet, en tube scellé, vers 180°-200°, du pentachlorure de phosphore avec de l'or en éponge, on produit une masse jaune-citron, qui est constituée par du perchlorure double.

Les réactions sont bien plus nettes, quand on fait usage du pentachlorure de phosphore dissous dans le trichlorure; on peut alors, en variant les quantités relatives de l'or et du pentachlorure de phosphore, obtenir, comme précédemment, soit le perchlorure double seul, soit, seul aussi, le protochlorure double.

Les formules suivantes rendent compte de ces réactions :

$$2\,Au^2 + 5\,PhCl^5 = 2(Au^2Cl^3, PhCl^5) + 3\,PhCl^3.$$
$$10\,Au^2 + 5\,PhCl^5 + 5\,PhCl^3 = 10(Au^2Cl, PhCl^3).$$

J'ajouterai que cette réaction du pentachlorure de phosphore sur l'or métallique, en présence du trichlorure, peut être utilisée pour reconnaître dans ce trichlorure des traces de pentachlorure. Il suffit alors de chauffer le liquide avec de l'or réduit pour voir apparaître, dès les premier moments, le composé floconneux jaune qui constitue le perchlorure double. Si l'on a mis un excès d'or, il peut y avoir formation de protochlorure double ; les cristaux en sont faciles à reconnaître, et, si le protochlorure formé est en assez petite quantité, pour rester dissous dans les eaux mères, on peut le constater en traitant par l'eau le liquide, qui donne immédiatement de l'or réduit.

Le trichlorure de phosphore n'exerce, bien entendu, aucune action sur l'or métallique.

Enfin je rappellerai que l'action sur l'or du pentachlo-

rure de phosphore, dissous dans le trichlorure d'arsenic, m'a donné également du perchlorure d'or et de phosphore.

VII.

PERBROMURE D'OR ET DE PHOSPHORE

$Au^2Br^3, PhBr^5$.

Si l'on traite des cristaux de protobromure d'or et de phosphore, $Au^2Br, PhBr^3$, par un excès de brome, on donne naissance au perbromure double, qui, après fermeture du tube dans lequel on a effectué la réaction, peut être redissous en chauffant à 120°-130°, et se dépose alors en un amas de gros cristaux rouge très foncé. Quelquefois le perbromure double reste, par sursaturation, dissous dans le brome, et, au lieu de se déposer en quelques heures, ne cristallise qu'après plusieurs jours.

J'ai préparé également ce composé en plaçant, dans un tube à sceller, un mélange d'or ($1^{éq}$) et de pentabromure de phosphore ($1^{éq},2$ à $1^{éq},3$) recouvrant ce mélange de brome, fermant le tube et chauffant vers 150°. Après refroidissement, je coupe le tube, je décante le brome, qui a dissous l'excès de pentabromure de phosphore, je lave les cristaux avec du brome et j'enlève au moyen de la trompe, et en disposant le tube dans une étuve à 50°, les dernières traces de ce liquide.

Le produit recueilli dans une ampoule est décomposé par l'eau alcaline dans un tube fermé, et l'analyse s'en poursuit de la même façon que se poursuit l'analyse du perchlorure d'or et de phosphore (addition d'acide nitrique, précipitation par le nitrate d'argent, reprise du précipité par un mélange d'acide nitrique et d'acide bromhydrique).

A ce procédé d'analyse que je viens de rappeler, j'ai trouvé cependant avantage, pour séparer l'or et l'acide bromhydrique, à substituer un procédé qui m'a paru plus

simple, en même temps que plus exact. La liqueur provenant de la décomposition du perbromure double étant légèrement alcaline, j'y ajoute de l'aldéhyde, et je fais bouillir jusqu'à réduction de l'or. Tout l'acide bromhydrique du composé se retrouve dans la liqueur. (J'ai vérifié par une expérience directe que dans ces conditions l'acide bromhydrique n'est, en aucune façon, altéré par l'aldéhyde.) Il faut avoir soin de ne pas mettre un excès de potasse, pour décomposer le perbromure double, afin de ne pas transformer l'aldéhyde en produits résineux.

Les résultats obtenus par l'analyse du perbromure double sont conformes à la formule $Au^2 Br^3, PhBr^5$.

		Théorie.
Or.....	22,56	22,69
Brome.....	73,61	73,73
Phosphore.....	3,82	3,57

Le perbromure d'or et de phosphore offre des propriétés analogues à celles du perchlorure double.

Il ne fond pas, ne se volatilise pas.

A la température ordinaire, il émet des vapeurs de pentabromure de phosphore.

Il est déliquescent et se décompose en bromure d'or et en acides bromhydrique et phosphorique.

Ce qui le distingue nettement du perchlorure double, c'est qu'il est facilement réduit par le tribromure de phosphore en protobromure double, tandis que le trichlorure de phosphore est sans action sur le perchlorure double.

Action des bromures de phosphore sur l'or.

Cette propriété singulière m'a conduit à étudier l'action exercée sur l'or par le pentabromure de phosphore, principalement en présence du tribromure, en vue d'obtenir dans ce cas-là des résultats différents de ceux que j'avais obtenus, pour le pentachlorure de phosphore.

1° Tout d'abord, le pentabromure de phosphore seul attaque l'or vers 190°-200° et donne des cristaux rouges qui contiennent du tribromure d'or, du pentabromure de phosphore, mais que l'on ne peut caractériser nettement à cause de l'excès de pentabromure qu'ils contiennent.

2° En présence du tribromure de phosphore, le pentabromure attaque l'or et fournit le composé $Au^2Br^3, PhBr^5$. Mais le tribromure de phosphore réagit presque aussitôt sur ce composé et le transforme en protobromure double, $Au^2Br, PhBr^3$; en sorte que le produit définitif de l'attaque de l'or par le pentabromure de phosphore, en présence du tribromure, et quelle que soit la quantité de pentabromure employée, est non pas le composé au maximum, comme dans le cas du pentachlorure, mais le composé au minimum.

3° Ce même pouvoir réducteur du tribromure de phosphore se manifeste vis-à-vis du tribromure d'or, Au^2Br^3. Si l'on chauffe ce tribromure d'or avec du tribromure de phosphore à 180°, on obtient, d'une part, du pentabromure de phosphore, de l'autre des cristaux de protobromure double, $Au^2Br, PhBr^3$.

Les résultats que je viens d'indiquer sont différents de ceux que donnent dans les mêmes conditions les chlorures de phosphore; ceux-ci, en effet, en réagissant sur l'or, donnent, suivant les conditions de l'expérience, soit l'un, soit l'autre des deux chlorures doubles, sans qu'il puisse y avoir, en présence du protochlorure double, un excès de pentachlorure de phosphore.

VIII.

PERCHLORURE D'OR ET DE SOUFRE

Au^2Cl^3, S^2Cl^4.

L'action du trichlorure d'or sur le chlorure de soufre, saturé de chlore, m'a donné un composé jaune, cristallisé en fines aiguilles.

La formule de ce composé correspond à celle d'un chlorure double, Au^2Cl^3, S^2Cl^4 ; bien que ce degré de chloruration du soufre, qui répond à l'acide sulfureux, ne soit pas le plus élevé que la théorie permette de prévoir, je n'ai pu, dans ces conditions, le dépasser. Rose, qui a étudié l'action du chlore sur les sulfures d'antimoine, d'étain, de titane, a obtenu des chlorures doubles analogues, dans lesquels le soufre, à l'état de tétrachlorure, se montre rebelle à absorber une plus grande quantité de chlore. C'est au même résultat qu'a été conduit Weber, quand il a combiné, en présence d'un excès de chlore, ce même tétrachlorure avec le chlorure d'iode, avec le chlorure d'aluminium.

Pour préparer le perchlorure d'or et de soufre, je place dans un matras 4^{gr} à 5^{gr} d'or en éponge ; je les recouvre de 40^{cc} à 50^{cc} de protochlorure de soufre redistillé, et, chauffant le matras vers 130°-135°, c'est-à-dire un peu au-dessous du point d'ébullition du protochlorure de soufre, je fais passer dans le mélange un courant de chlore sec. Dès que le protochlorure de soufre est saturé de chlore, l'or s'attaque à son tour, se dissout en donnant une liqueur rouge, d'où se dépose par refroidissement le chlorure double en cristaux microscopiques.

Si l'on veut obtenir de plus grands cristaux, on fait l'opération, non plus dans un matras, mais dans un tube, que l'on scelle et que l'on réchauffe au bain d'huile, vers 160°, pour le laisser ensuite refroidir doucement.

Pour recueillir le perchlorure double, je fais usage du dispositif qui m'a servi pour recueillir le perchlorure d'or et de phosphore, c'est-à-dire que je filtre le produit à l'aide d'un entonnoir fermé, dans la partie allongée duquel je dispose de la laine de verre. Mais, au lieu de le laver avec du trichlorure de phosphore, je le lave avec du sulfure de carbone anhydre, que j'enlève ensuite facilement au moyen du vide. L'opération doit être faite très

rapidement, afin d'éviter que le sulfure de carbone ne décompose le tétrachlorure de soufre.

Le produit sec est placé dans une ampoule tarée et décomposé en tube scellé par une solution alcaline. La liqueur est ensuite traitée à l'ébullition par le permanganate de potasse, pour oxyder le soufre, et l'excès de permanganate décomposé par l'alcool. Le précipité d'oxyde de manganèse, qui se forme, contient tout l'or du composé, tandis que la liqueur claire renferme le chlore à l'état d'acide chlorhydrique et le soufre à l'état d'acide sulfurique. On reprend le précipité d'oxyde de manganèse et d'or, par l'acide chlorhydrique qui dissout l'or, grâce au chlore dégagé dans ces conditions, et l'or est ensuite dosé par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur on dose d'abord l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, puis l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent. Conduite de cette façon, l'analyse assigne au composé la formule

$$Au^2Cl^3, S^2Cl^4,$$

ainsi que le prouve la comparaison des nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.
Or.....	41,08	41,45	41,27
Chlore.....	51,57	»	52,03
Soufre.....	7,11	7,16	6,70

Dans toutes les analyses que j'ai faites du composé, j'ai eu toujours un excès de soufre et un défaut de chlore. Ce résultat doit être attribué à ce qu'à la longue le sulfure de carbone, dont on a fait usage pour laver le produit, décompose le perchlorure d'or et de soufre. C'est ce que j'ai vérifié en lavant le produit au moyen du sulfure de carbone avec une rapidité beaucoup moins grande que celle que j'ai recommandée plus haut; j'ai obtenu alors un composé ne contenant que 46,7 pour 100 de chlore, et 9,3 pour 100 de soufre.

Le chlorure d'or et de soufre se dissocie avec la plus grande facilité. A l'air, il perd du chlore et en perd plus facilement encore dans le vide. Une certaine quantité du produit, après être resté cinq minutes dans le vide, avait perdu 2,5 pour 100 de son poids de chlore. Il se dissocie même en présence d'un courant de chlore vers 100°-110°. Aussi ne peut-on sécher les cristaux au moyen du chlore, comme j'ai pu le faire pour le trichlorure d'or, dont il sera question plus bas.

Le chlorure double est très déliquescent ; décomposé brusquement par l'eau, il donne naissance à des produits bruns solubles, incristallisables. Ces produits sont d'une instabilité qui ne permet pas de les étudier ; peu à peu, en effet, la liqueur s'éclaircit, l'or se dépose à l'état réduit, et tout le soufre du composé passe à l'état d'acide sulfurique.

L'alcool réagit vivement sur le chlorure d'or et de soufre, en donnant une liqueur jaune, non précipitable par l'eau, et qui, presque immédiatement, se réduit en fournissant un dépôt d'or métallique. Là encore, le dérivé alcoolique, s'il existe, est trop instable pour pouvoir être isolé.

Quant au bromure d'or et de soufre correspondant, je n'ai pu parvenir à le préparer. Quand on attaque, en effet, un mélange d'or (1^{éq}) et de soufre (1^{éq}) par le brome vers 130°, on obtient par refroidissement de fins cristaux rouge très foncé, tandis que le bromure de soufre se dissout dans le brome. L'analyse m'a montré que ces cristaux étaient constitués par du tribromure d'or, Au^2Br^3. J'ai en effet trouvé :

		Théorie.
Or.....	45,41	45,08
Brome.....	54,59	54,92

IX.

PERCHLORURE D'OR ET DE SÉLÉNIUM

Au^2Cl^3, Se^2Cl^4.

Le perchlorure d'or et de sélénium est formé, non plus par de fines aiguilles jaunes, comme son analogue le perchlorure d'or et de soufre, mais par des cristaux tabulaires, dérivant du prisme oblique, d'une couleur orangé rouge, rappelant un peu celle du bichromate de potasse.

Pour préparer ce composé, je n'ai pu, comme dans le cas précédent, prendre pour dissolvant le chlorure acide lui-même, le tétrachlorure de sélénium n'étant ni liquide, ni fusible; j'ai fait alors usage du trichlorure d'arsenic, dans lequel le corps Au^2Cl^3, Se^2Cl^4 est assez soluble à chaud, à peine soluble à froid.

Pour utiliser ce dissolvant à la préparation du chlorure d'or et de sélénium, voici dans quelles conditions j'opère : je place dans un tube à sceller de l'or et du tétrachlorure de sélénium; ces deux corps sont pris chacun sous le poids d'un équivalent, le tétrachlorure de sélénium étant cependant en léger excès. Je recouvre le mélange de trichlorure d'arsenic, et je chauffe le tout vers 130° en présence d'un courant de chlore sec. La liqueur se colore en rouge foncé, et, par refroidissement, on obtient les cristaux dont j'ai parlé plus haut, tandis que le chlorure d'arsenic redevient presque incolore. Pour produire de gros cristaux, il suffit de fermer le tube à la lampe et de le réchauffer vers 160° au bain d'huile.

Pour séparer les cristaux, j'ouvre le tube, je décante le chlorure d'arsenic et j'achève de sécher le produit dans le vide à 65°-70°.

Pour analyser ces cristaux, après les avoir logés dans

une ampoule, je les traite par l'eau qui les décompose en chlorure d'or, acide chlorhydrique et acide sélénieux. Je fais passer l'acide sélénieux à l'état d'acide sélénique, au moyen d'un courant de chlore que je chasse ensuite par l'ébullition; puis, je fais passer l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'or et ne précipite pas l'acide sélénique. Celui-ci est ensuite dosé à l'état de séléniate de baryte. On peut encore doser l'acide sélénique en le transformant en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique, et en réduisant ensuite l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. Le chlore est dosé sur une autre partie du même échantillon, après avoir séparé du même coup, l'or et l'acide sélénieux par l'hydrogène sulfuré.

Les nombres suivants, obtenus par cette méthode d'analyse assignent au composé la formule Au^2Cl^3, Se^2Cl^4.

	I.	II.	III.	Théorie.
Or.....	37,53	37,79	37,55	37,51
Chlore...	»	47,02	47,62	47,33
Sélénium.	»	»	15,64	15,14

Le chlorure d'or et de sélénium est beaucoup plus stable que le chlorure d'or et de soufre, et il peut se conserver à la température ordinaire sans perdre de chlore.

J'ai également cherché à produire le perbromure d'or et de sélénium, en chauffant de l'or et du sélénium en présence d'un excès de brome. Mais le perbromure de sélénium n'étant pas soluble dans le brome, comme l'est le bromure de soufre, on obtient un mélange de perbromure de sélénium et de tribromure d'or, que je n'ose considérer comme une combinaison; ces deux corps, également rouge foncé, sont difficiles à distinguer et à séparer l'un de l'autre.

X.

ESSAIS DANS LE BUT D'OBTENIR DES COMPOSÉS DOUBLES PAR L'ACTION DES CHLORURES ET BROMURES D'ARSENIC, D'ANTIMOINE, D'ÉTAIN, DE TITANE ET DE SILICIUM, SUR LES CHLORURES ET BROMURES D'OR. PRODUCTION DU TRICHLORURE ET DU TRIBROMURE D'OR CRISTALLISÉS.

a. Étude du trichlorure d'or. — Le pentachlorure de phosphore, les tétrachlorures de soufre et de sélénium sont les seuls chlorures acides, que j'aie pu combiner au trichlorure d'or. Les autres chlorures, auxquels on attribue d'ordinaire une fonction acide, ne forment pas avec lui de composés doubles, et le dissolvent simplement, pour le laisser cristalliser par refroidissement.

Mes essais ont porté sur le trichlorure d'arsenic, le pentachlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, le bichlorure de titane, et enfin le tétrachlorure de silicium. Dans tous les cas, j'ai vu le trichlorure d'or se dissoudre pour se déposer ensuite en cristaux d'un beau rouge foncé, dérivant du prisme doublement oblique, très aplatis suivant la face *m*. Ces cristaux, lorsqu'on opère avec le trichlorure d'arsenic ou le pentachlorure d'antimoine, où ils sont assez solubles, peuvent mesurer parfois plusieurs centimètres de longueur.

Pour obtenir ce trichlorure d'or, le procédé à suivre est général. Dans un matras ou dans un tube, on attaque de l'or en éponge, par le chlore sec, en présence du chlorure acide, que l'on maintient à une température voisine de son point d'ébullition. Pour obtenir ensuite de plus beaux cristaux, il suffit de fermer à la lampe le matras ou le tube et de le réchauffer à une température plus élevée.

L'opération est plus facile encore, quand il s'agit du pentachlorure d'antimoine. L'or chauffé en tube scellé à 180°-200°, avec du chlorure d'antimoine, s'attaque sans

qu'il y ait besoin de faire intervenir un courant de chlore, et donne du trichlorure d'or cristallisé; le trichlorure d'antimoine, provenant de la réaction, reste quelque temps en sursaturation dans le pentachlorure, et il suffit de retourner le tube quand il est froid, pour obtenir d'un côté le chlorure d'or débarrassé d'eaux mères, de l'autre le trichlorure d'antimoine, cristallisé dans le pentachlorure.

De quelque façon que l'on ait opéré, le chlorure acide est décanté et le chlorure d'or est séché à chaud dans un courant de chlore sec.

La température de 70° à 75° suffit quand on opère avec du chlorure d'arsenic; elle doit atteindre 120°, quand on opère avec du chlorure d'étain ou avec du chlorure d'antimoine.

Dans tous les cas, l'analyse du produit cristallisé, obtenu en présence de ces différents chlorures acides, correspond à la composition Au^2Cl^3.

	En présence de			Théorie pour
	$AsCl^3$.	$SbCl^5$.	$SnCl^2$.	Au^2Cl^3.
Or.....	65,07	65,30	64,97	64,91
Chlore....	34,93	34,88	34,86	35,09

La solubilité du trichlorure d'or dans les différents dissolvants dont je viens de parler a été mesurée. Le chlorure d'arsenic dissout 22 pour 100 de trichlorure d'or à 160°, et 2,5 pour 100 à 15°. La solubilité dans le chlorure d'antimoine est analogue. Dans les chlorures d'étain et de titane, cette solubilité est beaucoup plus faible; dans le bichlorure d'étain, par exemple, elle est de 4 pour 100 à 150°, et presque nulle à 15°. Enfin le tétrachlorure de silicium ne dissout que des quantités de trichlorure d'or, absolument insignifiantes.

b. Étude du protochlorure d'or. — J'ai voulu rechercher également si l'on pourrait, à l'aide des protochlorures

acides et du protochlorure d'or, obtenir des composés doubles. Les expériences qui précèdent m'avaient même permis d'espérer que, si je ne pouvais produire dans ces conditions la combinaison du protochlorure d'or avec le protochlorure acide, je pourrais au moins préparer le protochlorure cristallisé.

L'expérience n'a malheureusement vérifié ni l'une ni l'autre de ces hypothèses, et j'ai reconnu que les protochlorures acides (trichlorure d'arsenic, trichlorure d'antimoine) attaquaient vers 150° le protochlorure d'or et le décomposaient en or métallique et en trichlorure d'or cristallisé.

J'ai dans cette voie fait également quelques expériences qui n'ont abouti à aucun résultat positif. J'avais espéré, en déchlorurant le trichlorure d'or dissous dans le chlorure d'arsenic soit au moyen de l'or réduit, soit au moyen de l'arsenic, obtenir de même le protochlorure d'or cristallisé. A cet effet, j'ai fait bouillir une solution de trichlorure d'or dans le trichlorure d'arsenic avec de l'or métallique; le trichlorure d'or est resté inaltéré. J'ai de même fait bouillir en tube scellé une solution de trichlorure d'or en présence d'arsenic, et, dans ces conditions, tout l'or du trichlorure d'or a été réduit.

c. Étude des bromures d'or. — Les résultats que j'ai obtenus avec les bromures ont été identiques à ceux que m'avaient donnés les chlorures.

J'ai chauffé de l'or en présence du bromure d'arsenic dissous dans un excès de brome, et, par refroidissement, j'ai vu se déposer des aiguilles rouge très foncé, que j'ai lavées au moyen du brome et séchées dans le vide. L'analyse m'a montré que ces aiguilles constituaient le tribromure d'or, Au^2Br^3.

		Théorie.
Or	45,55	45,08
Brome	55,16	54,92

Les résultats sont les mêmes quand on attaque l'or par le brome en présence du bromure d'arsenic.

Enfin, les protobromures d'arsenic, d'antimoine, ont joué vis-à-vis du protobromure d'or le même rôle que les protochlorures vis-à-vis du protochlorure d'or.

J'ai chauffé, en effet, du protobromure d'or avec du tribromure d'arsenic, avec du tribromure d'antimoine, et j'ai vu le protobromure d'or se décomposer en tribromure et en or métallique.

d. Production du trichlorure d'or par double réaction des chlorures d'antimoine, d'étain, d'arsenic, sur les chlorures d'or et de phosphore, de soufre, de sélénium. — Les expériences qui précèdent permettent d'affirmer que les chlorures et les bromures d'or ne peuvent pas directement former de combinaisons avec les chlorures et les bromures d'antimoine, d'étain, d'arsenic. Il me restait à rechercher si ces combinaisons peuvent être produites au moyen de doubles décompositions. A cet effet :

1° J'ai traité en tubes scellés du perchlorure d'or et de phosphore par le pentachlorure d'antimoine ;

2° Du perchlorure d'or et de soufre par le pentachlorure d'antimoine ;

3° Du perchlorure d'or et de sélénium par le pentachlorure d'antimoine ;

4° Du perchlorure d'or et de soufre par le bichlorure d'étain ;

5° Du perchlorure d'or et de soufre par le trichlorure d'arsenic ;

Et pour tous les cas, j'ai vu la double décomposition se faire dans un sens inverse de celui qu'il était permis de prévoir ; j'ai vu se produire, à côté de la combinaison des deux chlorures acides, le trichlorure d'or cristallisé.

Ces doubles réactions peuvent se résumer par les équations suivantes :

1° $Au^2Cl^3, PhCl^5 + SbCl^5 = Au^2Cl^3 + SbCl^5, PhCl^5$.
2° $Au^2Cl^3, S^2Cl^4 + SbCl^5 = Au^2Cl^3 + SbCl^5, S^2Cl^4$.
3° $Au^2Cl^3, Se^2Cl^4 + SbCl^5 = Au^2Cl^3 + SbCl^5, Se^2Cl^4$.
4° $Au^2Cl^3, S^2Cl^4 + SnCl^2 = Au^2Cl^3 + SnCl^2, S^2Cl^4$.
5° $Au^2Cl^3, S^2Cl^4 + AsCl^3 = Au^2Cl^3 + AsCl^3, S^2Cl^4$.

Des doubles réactions identiques peuvent être produites avec les protochlorures. C'est ainsi que j'ai traité du protochlorure d'or et de phosphore par du protochlorure d'antimoine, et que j'ai obtenu de l'or réduit et du trichlorure d'or, ce qui indique la mise en liberté du protochlorure d'or, décomposable par le trichlorure d'antimoine, comme je l'ai indiqué plus haut.

En présence de ces faits, j'ai pensé que, si les combinaisons du trichlorure d'or avec les chlorures d'antimoine, d'étain, existent, elles se rapprochent plutôt des combinaisons obtenues par de Bonsdorf entre le chlorure d'or et les chlorures métalliques (chloraurates), et n'appartiennent pas à la série des chlorures doubles que je viens de faire connaître, et dans lesquels le chlorure d'or est uni à un chlorure acide métalloïdique, et dès lors il m'a semblé intéressant de rechercher si l'on peut reproduire ces combinaisons dans les conditions où les chloraurates prennent naissance.

C'est à quoi je suis parvenu, en prenant comme dissolvant, non plus le chlorure acide lui-même, mais l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

Après avoir préparé, à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré, des solutions de pentachlorure d'antimoine, de bichlorure d'étain, de trichlorure d'arsenic, j'ai ajouté dans ces solutions 1^{éq} de chlorhydrate de chlorure d'or pour 1^{éq} de chlorure employé. Je les ai évaporées ensuite dans le vide sur la chaux, et j'ai obtenu, dans les trois cas, une masse cristalline jaune, d'aspect absolument identique au chlorure d'or et de potassium, de sodium, de calcium, etc., masse entièrement soluble dans l'eau,

malgré la présence des chlorures décomposables par ce liquide.

On peut d'ailleurs montrer que, dans ces combinaisons, les chlorures d'antimoine, d'étain, d'arsenic, jouent vis-à-vis du chlorure d'or le même rôle que les chlorures de potassium, d'ammonium, dans les combinaisons de Bonsdorf.

Il suffit, pour cela, de prendre la combinaison de chlorure d'or et d'antimoine, par exemple, de la dissoudre dans l'eau et d'y ajouter une solution concentrée de chlorure de potassium. Le chlorure alcalin se substitue à celui-ci et, le pentachlorure d'antimoine devenant libre, on voit se former un précipité d'acide antimonique. Une réaction semblable a lieu quand on emploie, au lieu de chlorure de potassium, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque concentrée.

CHALEUR DE COMBUSTION DES ACIDES GRAS ET DE QUELQUES GRAISSES QUI EN DÉRIVENT;

PAR M. W. LOUGUININE.

Dans le courant de mes recherches sur les chaleurs de combustion, j'ai plusieurs fois eu l'occasion de constater que les chaleurs de combustion des acides gras déterminées jadis par Favre et Silbermann différaient de celles qui avaient été trouvées par moi.

J'ai cru utile de réunir en un tout systématique les quelques déterminations isolées déjà faites; une collection d'acides gras solides, préparés par M. Billault, en vue d'une exposition de produits chimiques et remarquablement purs, m'a permis de mener à bonne fin mon travail. Au moment où je l'entreprenais, je ne connaissais pas le

résultat des recherches faites sur le même sujet par M. Stohmann. Dans tous les cas, la grande concordance des résultats que j'ai obtenus avec ceux donnés par ce savant ne peut que servir de garantie sérieuse de l'exactitude des nombres cités dans ce travail.

Les substances que j'ai étudiées ont toutes été analysées dans mon laboratoire; les acides gras liquides provenaient de la maison Kahlbaum de Berlin; les solides, de la maison Billault de Paris.

I.

Chaleur de combustion de l'acide caprylique.

1^{gr} de substance dégage :

	cal
1	7887,5
2	7888,5
3	7961,3
4	7893,1
Moyenne	7907,60

et une molécule en grammes suivant l'équation

$$C^8H^{16}O^2 \text{ liquide} + 22\,O \text{ gaz} = 8\,CO^2 \text{ gaz} + 8\,H^2O \text{ liquide}$$

dégage 1138694^{cal}.

II.

Chaleur de combustion de l'acide nonylique.

1^{gr} de substance dégage :

	cal
1	8135,2
2	8119,7
3	8157,4
4	8178,9
Moyenne	8147,8

et une molécule en grammes suivant l'équation

$$C^9H^{18}O^2 \text{ liquide} + 28\,O \text{ gaz} = 9\,CO^2 \text{ gaz} + 9\,H^2O \text{ liquide}$$

dégage 1287352^{cal}.

III.

Chaleur de combustion de l'acide laurique.

1^{gr} de substance dégage :

	cal
1	8850,7
2	8771,7
3	8771,2
4	8800,8
Moyenne	8798,6

et une molécule en grammes suivant l'équation

$$C^{12}H^{24}O^2 \text{ solide} + 34\,O \text{ gaz} = 12\,CO^2 \text{ gaz} + 12\,H^2O \text{ liquide}$$

dégage 1759720^{cal}.

IV.

Chaleur de combustion de l'acide myristique.

1^{gr} de substance dégage :

	cal
1	9027,7
2	9010,2
3	9042,0
4	9066,3
5	9070,6
6	9038,8
Moyenne	9042,6

et une molécule en grammes suivant l'équation

$$C^{14}H^{28}O^2 \text{ solide} + 40\,O \text{ gaz} = 14\,CO^2 \text{ gaz} + 14\,H^2O \text{ liquide}$$

dégage $2061712^{cal},8$.

V.

Chaleur de combustion de l'acide palmitique.

1gr de substance dégage :

	cal
1	9263,4
2	9267,2
3	9231,6
4	9273,3
5	9288,5
Moyenne	9264,8

et une molécule en grammes suivant l'équation

$$C^{16}H^{32}O^2 \text{ solide} + 46\,O \text{ gaz} = 16\,CO^2 \text{ gaz} + 16\,H^2O \text{ liquide}$$

dégage $2371788^{cal},8$.

Ces nombres, joints à ceux que j'ai trouvés précédemment, m'ont permis d'établir la table suivante pour les chaleurs de combustion des acides gras.

J'ai mis en parallèle les nombres donnés par M. Stohmann :

Acides.	Symbole.	Louguinine.	Stohmann (1).
		cal	cal
Propionique normal	$C^3H^6O^2$	366877	367945
Isobutyrique	$C^4H^8O^2$	517796 butyrique	522678
Valérique	$C^5H^{10}O^2$	674003	676676
Capronique	$C^6H^{12}O^2$	830210	831246
Œnanthylique (calc.)	$C^7H^{14}O^2$	984450	»
Caprilique	$C^8H^{16}O^2$	1138694	1139965
Nonylique	$C^9H^{18}O^2$	1287352	»
Caprinique (calc.)	$C^{10}H^{20}O^2$	1444808	1449462
Laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	1759720	1757181
Myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	2061758	2064598
Palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	2371794	2361856
Stéarique (calculée)	$C^{18}H^{36}O^2$	2681830	2677834

Comme on le voit, les différences entre les nombres

(1) *Journal für praktische Chemie*, neue Folge, Bd. 32.

que je donne et ceux de M. Stohmann ne dépassent généralement pas les limites d'erreurs d'expériences de ce genre, surtout quand il s'agit de comparer des nombres obtenus par différents expérimentateurs opérant avec des substances dont la pureté n'est jamais parfaite, surtout dans le cas des acides gras solides.

Ayant déterminé ainsi les chaleurs de combustion des principaux acides gras, connaissant par des expériences faites jadis la chaleur de combustion de la glycérine, j'ai voulu trouver la loi thermique de la formation des graisses à partir de la glycérine et des acides gras avec élimination de $3H^2O$.

La matière première, pour ce genre d'expériences, n'était pas facile à obtenir; la nature ne nous offre que fort peu de graisses composées du glycéride d'un seul acide : presque toujours ce sont des mélanges dont le glycéride prépondérant ne peut être retiré à l'état absolument pur. D'un autre côté, la préparation synthétique de ces substances présente de très grandes difficultés.

J'ai heureusement trouvé deux graisses composées d'un seul glycéride : l'une de celui de l'acide laurique, l'autre de celui de l'acide myristique. J'ai préparé moi-même ces substances d'après le procédé suivant :

a. La trilaurine de la glycérine a été obtenue à l'aide de la méthode Marson modifiée. Les baies de laurier, dont on avait préalablement enlevé l'écorce, ont été concassées et réduites en poudre à l'aide d'un moulin à café; cette poudre a été épuisée à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant (la poudre était placée dans un ballon à moitié rempli d'alcool et muni d'un réfrigérant ascendant; on opérait sur 200^{gr} de substance et l'épuisement durait chaque fois à peu près une heure. La même substance était traitée à l'alcool de cette manière trois ou quatre fois).

La dissolution alcoolique a été filtrée bouillante dans un filtre à chaud. La substance déposée par le refroidissement

de l'alcool a été comprimée à la presse pour la débarrasser d'une trace d'huile verte visqueuse. On l'a fondue au bain-marie et filtrée à chaud pour achever de la débarrasser de cette matière étrangère. Enfin on a décoloré complètement la trilaurine en la dissolvant dans de l'alcool bouillant auquel il a été ajouté du noir animal, et en faisant bouillir l'alcool durant une demi-heure ; après quoi, on a filtré à chaud. La trilaurine se dépose par le refroidissement de l'alcool et on finit de la purifier à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'éther et compressions ; enfin on la dessèche dans le vide. (On peut sans inconvénient traiter par le noir animal la liqueur provenant de l'épuisement des baies et simplifier ainsi considérablement la préparation de cette substance.)

Le point de fusion de la trilaurine ainsi obtenue était de 44°,2 et 44°,4.

L'analyse a donné :

	Calcul.	Théorie.
C.....	73,90	73,97
H.....	11,73	11,41

b. Pour préparer la trimyristine de la glycérine, j'ai épuisé à chaud par l'éther les noix de muscades préalablement réduites en poudre. Le produit se dépose par le refroidissement, il est légèrement coloré en brun ; on le purifie en le comprimant à la presse et en le recristallisant plusieurs fois dans l'éther, en l'exprimant chaque fois sous la presse, enfin on le dessèche dans le vide.

Le point de fusion de la trimyristine de la glycérine est de 54°,4.

L'analyse a donné :

	Calcul.	Théorie.
H.....	12,09	11,91
C.....	74,68	74,51

J'ai déterminé les chaleurs de combustion des matières ainsi préparées.

I.

Chaleur de combustion de la trilaurine de la glycérine :

$C^3H^5(OC^{12}H^{23}O)^3$.

Les expériences ont été faites avec deux échantillons de matières de préparations différentes, toutes les deux analysées.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

Première portion (point de fusion, 44°,0).

	cal
1	8951,1
2	8924,8
3	8970,9
4	8948,00
Moyenne	8948,7

Deuxième portion (point de fusion, 44°,4).

	cal
1	8957,1
2	8925,30
3	8946,7
Moyenne	8943,0
Moyenne définitive	8945,8

et, pour une molécule en grammes, suivant l'équation

$$C^{39}H^{74}O^6 \text{ solide} + 109\,O \text{ gaz} = 39\,CO^2 \text{ gaz} + 37\,H^2O \text{ liq.},$$

dégage $5\,707\,420^{cal}$.

II.

Chaleur de combustion de la trimyristine de la glycérine :

$C^3H^5(OC^{14}H^{27}O)^3$.

Il a été dégagé dans la combustion de 1^{gr} de cette substance :

	cal
1	9136,9
2	9147,1
3	9132,50
4	9159,1
Moyenne	9143,9

et, pour une molécule en grammes, suivant l'équation

$$C^{45}H^{86}O^{6} \text{ solide} + 127\,O \text{ gaz} = 45\,CO^{2} \text{ gaz} + 43\,H^{2}O \text{ liq.},$$

dégage 6601895^{cal},8.

Ces expériences permettent de déterminer le caractère du phénomène thermique qui accompagne la formation des corps gras provenant de la combinaison d'un acide gras et de la glycérine, avec élimination de 3 molécules d'eau, car les conclusions tirées des deux substances que j'ai étudiées peuvent être étendues aux autres corps gras du même type.

J'ai trouvé pour la trilaurine de la glycérine :

	cal
Chaleur de combustion de 3 ($C^{12}H^{24}O^{2}$)....	5279160
» de $C^{3}H^{8}O^{3}$.....	392455
Somme.....	5671615

La chaleur de combustion de la trilaurine a été trouvée — 5707420^{cal}, supérieure de 35805^{cal} à celle des éléments qui sont entrés dans sa composition avec élimination de 3 $H^{2}O$.

Pour la trimyristine de la glycérine :

	cal
Chaleur de combustion de 3^{mol} de $C^{14}H^{28}O^{2}$.	6185138
» de $C^{3}H^{8}O^{3}$...	392455
Somme.....	6577593

La chaleur de combustion de la trimyristine de la glycérine a été trouvée = 6601895^{cal},8, nombre supérieur de 24302^{cal} à celui de la chaleur de combustion des

substances qui entrent dans sa formation avec élimination de $3\,H^2O$.

Je crois pouvoir conclure de ces expériences que, lors de la combinaison des acides gras avec la glycérine (avec élimination de $3\,H^2O$), il y a absorption d'à peu près 30000^{cal}, et que ce genre d'éthérification est accompagné du même ordre de phénomènes que la formation des éthers des acides gras à l'aide des alcools monoatomiques.

La règle que je viens d'indiquer permet de déterminer la chaleur de combustion d'autres corps gras, formés à l'aide d'acides gras (la graisse provenant de l'acide oléique resté en dehors de ces considérations).

On aura, par exemple, pour la tripalmitine de la glycérine :

a	2371788,8 × 3 =	7115366,4 cal
b	»	392455
		7507821,4
		30000
		7537821

Pour la tristéarine de la glycérine :

a	2681830 × 3 =	8045490
b	»	392455
		8437945
		30000
		8467945

La connaissance des chaleurs de combustion des différentes graisses est certainement d'une grande importance pour la Physiologie, surtout dans toutes les questions se rapportant à la chaleur animale. Malheureusement il reste encore une lacune à combler sous ce rapport : la graisse provenant de l'acide oléique n'ayant jusqu'à présent pas pu être étudiée au point de vue thermochimique,

vu la difficulté très grande que présente la préparation de la trioléine pure.

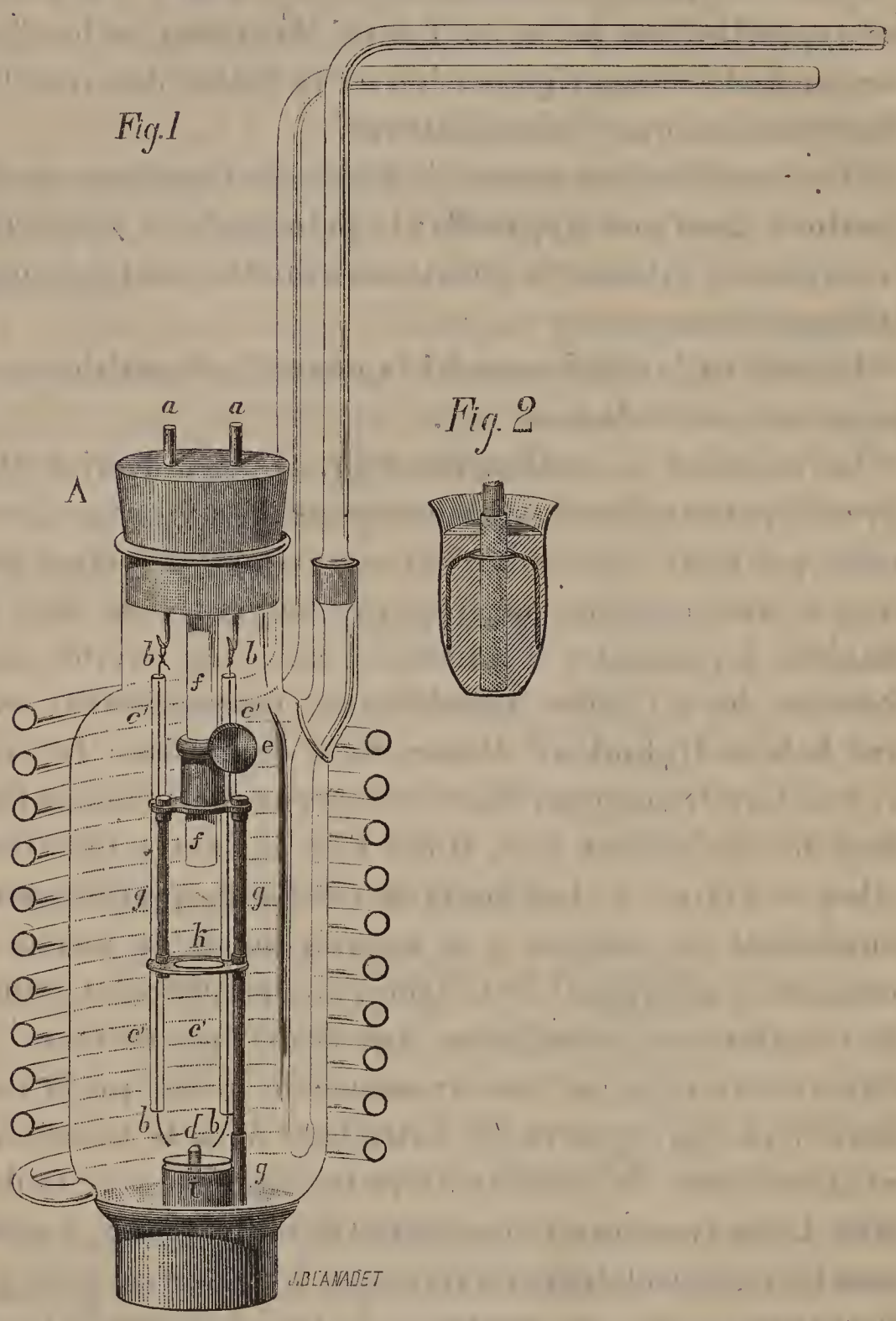
J'ai décrit jadis, dans ces *Annales* (5e série, t. XXVII), les appareils dont je me suis servi dans mes recherches, ma méthode d'expérimentation et le calcul des résultats d'expériences que j'avais obtenus.

Dans ces derniers temps, j'ai introduit quelques modifications dans mes appareils; la principale se rapporte à la manière d'allumer la substance à étudier contenue dans la lampe de verre.

Je crois utile d'indiquer ici la nouvelle disposition dont je me suis servi dans ce but.

La chambre à combustion (*fig.* 1) déjà décrite était fermée par un bouchon A en caoutchouc vulcanisé, traversé par deux tiges en argent *a*, *a*; ces tiges étaient percées à une certaine profondeur, suivant leur axe, de manière à permettre d'introduire dans ces cavités ainsi formées deux tigelles métalliques communiquant avec une bobine Ruhmkorff d'assez forte dimension; les tiges *a*, *a* se terminaient par des crochets auxquels étaient fixés deux fils de platine *b*, *b*, isolés l'un et l'autre dans deux tubes de verre *c*, *c*. Les bouts de ces fils de platine se recourbaient de manière à se rapprocher de la mèche en amiante *d*, émergeant de la lampe à combustion et saturés de la substance à comburer. Les deux tiges de verre *c*, *c* étaient soutenues par une armature de laiton que la vis *e* fixait à la tige de verre *ff*, introduite dans le bouchon A en caoutchouc, de manière à être manœuvrée avec ce dernier. Cette armature se composait de deux tiges *g*, *g* soutenant les tubes isolateurs en verre *c*, *c*. L'une de ces tiges *g*, *g* était terminée par un anneau *i* destiné à porter la lampe à combustion. Pour garantir le bouchon A de l'effet de la flamme provenant de la lampe, j'ai disposé entre les deux tiges *g*, *g* de l'armature une petite rondelle de mica *k* montée sur un cercle en laiton.

Tout ce système, bouchon A, fil de platine, armature de laiton, lampe à combustion contenant la substance



à étudier, était introduit dans la chambre à combustion déjà décrite, que le bouchon A fermait hermétiquement.

Dans la période préalable de l'expérience, le bouchon

A affleurait l'eau du calorimètre et les bouts des tiges *a*, *a* en émergeaient ; des tigelles métalliques, communiquant avec une bobine Ruhmkorff, étaient introduites dans les cavités des tiges *a*, *a*. On mettait l'agitateur en mouvement, on notait la marche du thermomètre plongé dans le calorimètre, et cela pendant dix minutes ; à la fin de la dernière minute, on faisait jaillir entre les bouts des fils de platine *b*, *b* une étincelle provenant de la bobine Ruhmkorff. Cette étincelle enflammait la mèche de la lampe à combustion ; immédiatement après la chambre à combustion était enfoncée dans l'eau du calorimètre, de manière que les bouts des tiges *a*, *a* et tout le système se trouvassent immergé et que la combustion se produisît dans un espace complètement entouré par l'eau du calorimètre.

Dans les cas de combustion de matière solide, je me suis servi avec succès de la disposition indiquée dans la *fig.* 2.

La mèche en amiante, plongée dans la substance à étudier contenue dans la lampe de verre, était enveloppée d'une toile de platine et soutenue par un petit triangle de fil de platine fixé dans la lampe.

Lors de la combustion, la toile de platine s'échauffant faisait fondre la substance et activait son ascension dans la mèche d'amiante. C'est ainsi que j'ai brûlé les acides gras solides et les deux graisses que j'ai étudiées.

Le Mémoire actuel est le dernier d'une longue série d'études, que j'ai entreprises sur les chaleurs de combustion des substances de la série grasse. Je tiens à y joindre une analyse succincte de la méthode d'expérimentation dont je me suis servi et une comparaison de cette méthode avec celle de la bombe créée par M. Berthelot.

Je dois reconnaître d'abord que, dans ma manière d'opérer, je n'ai que peu innové ; que mes procédés sont analogues à ceux dont se sont servis Favre et Silbermann. Je n'ai que perfectionné les détails. J'ai adopté le

système d'enceinte préservatrice entourant le calorimètre proposé par M. Berthelot, son agitateur hélicoïdal, que j'ai fait marcher à l'aide d'un électromoteur ; je me suis servi de la chambre de verre proposée par M. Berthelot, en la modifiant (le godet métallique du fond). J'ai introduit l'usage très pratique de la lampe en verre modifiable suivant les substances à étudier; j'ai relégué la grille à combustion complémentaire dans une pièce voisine, pour éviter l'échauffement de la pièce où se faisait l'expérience ; enfin, je me suis souvent servi de l'étincelle d'induction pour l'allumage de la mèche de la lampe, ainsi que je viens de le décrire.

Une longue série d'expériences m'a démontré que la méthode, telle que je l'appliquais, est loin d'être universelle; elle est applicable surtout aux substances liquides à point d'ébullition assez élevé (au-dessus de 100°) et peu volatiles, ainsi qu'aux corps solides facilement fusibles au-dessous de 60°.

Les substances de ces catégories ne doivent en outre pas être trop riches en carbone, car autrement la combustion se fait généralement avec une flamme fuligineuse. Les tentatives que j'ai faites pour comburer les substances de la série aromatique ne m'ont donné que des résultats négatifs. Il est possible, du reste, qu'en modifiant les conditions de l'expérience, en ajoutant par exemple un aspirateur, on parvienne à vaincre en partie ces difficultés. M. Stohmann y est arrivé en se servant d'une méthode analogue à la mienne.

La combustion des différentes substances dans un courant d'oxygène à pression atmosphérique est une opération assez longue; elle dure généralement de quinze à vingt minutes et nécessite des corrections pour la perte de chaleur du calorimètre par le refroidissement. Ces corrections, qui sont toujours quelque peu hypothétiques, montaient généralement dans mes expériences à 5 pour

100 de l'élévation totale de température de l'eau du calorimètre. De plus, il y avait toujours une certaine incertitude sur la quantité de matières comburées, car la quantité de matière calculée d'après la perte de poids de la lampe ne correspondait jamais d'une manière absolue à celle calculée d'après l'acide carbonique retenu dans les appareils d'absorption.

Une certaine quantité de matière avait toujours été volatilisée lors de la combustion; c'est là la raison qui m'a empêché d'opérer avec des matières très volatiles.

En revanche, pour les matières à point d'ébullition élevé ou solides, ces différences étaient insignifiantes et négligeables. Malgré toutes les causes d'erreurs, je suis néanmoins parvenu à obtenir des résultats qui souvent ne différaient entre eux que de 0,3 pour 100 et au plus de 0,8 pour 100; ce qui est à peu près la limite de précision actuellement atteinte dans les expériences calorimétriques.

Toutes ces restrictions faites, je crois devoir répondre à quelques critiques que MM. Berthelot et Vieille ont récemment adressées à l'ancienne méthode de détermination des chaleurs de combustion (*Comptes rendus*, n° 22, 1886).

Sauf le grand nombre de pesées que ce genre d'expériences nécessite, elles ne présentent pas de difficultés particulières d'exécution.

La grille qui sert à faire les combustions complémentaires ne nécessite aucune surveillance particulière. Dans mes expériences, cette combustion se faisait dans un tube de fer ou de verre de Bohême rempli d'oxyde de cuivre, qui était chauffé sur la grille; et tous les soins que cette opération nécessitait consistaient à allumer la grille avant le commencement de l'opération et à l'éteindre après.

Quant au degré de précision de la nouvelle méthode, les nombres donnés dans le Mémoire déjà cité démon-

trent que, jusqu'à présent du moins, il n'est guère supérieur à celui qui était obtenu par l'ancienne méthode.

Pour l'anthracène, par exemple, MM. Berthelot et Vieille ont obtenu les nombres suivants :

9,6134
9,5578
9,5856

dont les deux premiers diffèrent de 0,0556, c'est-à-dire de 0,58 pour 100.

Tout en reconnaissant les nombreux avantages que présente la bombe calorimétrique, son application dans les cas où la méthode ordinaire échoue, nous devons affirmer que l'ancienne méthode, dans les limites où elle peut servir, permet d'atteindre une précision à peu près égale.

DES COEFFICIENTS D'AFFINITÉ CHIMIQUE;

PAR MM. P. CHROUSTCHOFF ET A. MARTINOFF [1].

Vers la fin du XVIIIe siècle, plusieurs chimistes ont essayé, dans des recherches qui resteront à jamais classiques, d'approfondir nos connaissances sur le phénomène de la combinaison. Guidés par les idées de Newton sur l'attraction universelle, ils admirent que l'attraction entre les petites particules dont se composent les différents corps est la cause de la combinaison chimique. Mais il était démontré par l'expérience que l'action exercée par les petites particules, les atomes des différentes substances,

[1] La partie théorique de cette étude est de l'un de nous (Chr.); l'exécution expérimentale nous revient en parties égales.

se complique de phénomènes qu'on n'observe pas pour l'attraction entre les quantités plus grandes de matière. D'une rencontre simultanée de trois corps A, B et C, il résulte souvent un seul et unique composé, par exemple AC, malgré la possibilité de l'union de A à B, et de B à C pour constituer les composés AB et BC, d'ailleurs connus. Une telle préférence du corps A pour C, au détriment de B, fait ressortir le caractère électif de l'attraction entre les petites particules de la matière, de leur affinité mutuelle. Ce fut le point de vue auquel T. Bergmann envisagea la question, dans son célèbre Mémoire sur l'affinité. Le chimiste suédois supposait chaque substance douée d'une tendance spécifique à s'unir avec toute autre substance, d'une affinité élective pour différents corps. Dans le cas d'une lutte entre plusieurs corps pour l'existence de composés définis, la victoire serait remportée par ceux-là qui répondraient aux attractions les plus fortes et viendraient à satisfaire les plus grandes affinités. Une substance douée d'une affinité faible ne serait jamais préférée en présence d'une autre à affinité forte. Prise même en quantité beaucoup plus considérable que le corps fort, la substance faible ne saurait détacher ce dernier d'un troisième corps, objet de leur commune attraction. Les effets de masse ne parviendraient pas à contrecarrer ceux de l'affinité.

Berthollet, en opposition complète avec les vues de Bergmann, remit en évidence le rôle des masses. Ainsi l'acide acétique est un acide faible en comparaison avec l'acide sulfurique; néanmoins, pris en nombre égal d'équivalents, les deux acides se partageraient un équivalent de potasse en parts égales. En augmentant le nombre d'équivalents d'acide acétique mis en présence d'acide sulfurique et de potasse, on viendrait à combiner tout l'acide acétique à la potasse, à l'exclusion complète de l'acide sulfurique. En d'autres termes, la masse domi-

nerait l'affinité, qui, selon Berthollet, serait toujours en raison inverse de la grandeur et en raison directe du nombre des équivalents. D'après cette doctrine, les *actions chimiques* des corps seraient simplement proportionnelles aux nombres présents de leurs équivalents. Pour prendre un exemple : étant donnés 3 équivalents de sulfate de soude et 3 d'acide chlorhydrique, chaque corps dissous à part dans de l'eau, et les deux liquides étant mélangés, que contiendra le mélange ? La théorie de Berthollet indiquerait

$$3\,Na^2SO^4 + 3\,H^2Cl^2 = 1\tfrac{1}{2}\,H^2SO^4 + 1\tfrac{1}{2}\,H^2Cl^2 + 1\tfrac{1}{2}\,Na^2SO^4 + 1\tfrac{1}{2}\,Na^2Cl^2$$

et, pour un autre rapport initial des corps réagissants,

$$3\,Na^2SO^4 + 6\,H^2Cl^2 = 2\,H^2SO^4 + 4\,H^2Cl^2 + 1\,Na^2SO^4 + 2\,Na^2Cl^2.$$

Si l'on désigne les coefficients numériques des quatre composés au moment de l'équilibre final et dans l'ordre indiqué par p, q, p' et q', on peut écrire évidemment la proportion suivante

$$p : p' = q : q'$$

et, pour condition générale d'équilibre entre tous les corps en dissolution,

$$p.q' = p'.q.$$

Ces deux grandes doctrines ne subirent guère de vérification expérimentale rigoureuse jusqu'à 1853, époque à laquelle parurent les recherches de Debus, Bunsen et Malaguti, dont les deux premiers essayèrent de trancher la question de la proportion $p : p' = q : q'$. Debus prenait un mélange d'eau de baryte et d'eau de chaux et y versait une dissolution d'acide carbonique en quantité insuffisante pour précipiter toute la baryte et la chaux. Il s'était proposé de trouver une réponse à cette question : quel serait le corps que l'acide carbonique choi-

sirait? ou bien : comment se répartirait cet acide entre la baryte et la chaux? Soient B la quantité de baryte contenue dans le mélange initial et K la quantité de chaux contenue dans ce même mélange ; partant, $\frac{B}{K} = \alpha$ le rapport des quantités de bases contenues *dans la dissolution*. La précipitation de CO^2 étant faite, on arrive par l'analyse des carbonates insolubles au rapport des bases $\frac{B'}{K'} = \beta$ *pour le précipité*. En se laissant guider par la doctrine de Berthollet, on serait en droit de s'attendre à trouver $\beta = \alpha$, en vertu de la proportionnalité des actions chimiques aux nombres des équivalents du corps mis en présence. Or il ressortait des expériences de Debus que α était *toujours* plus grand que β, c'est-à-dire que le carbonate de chaux était toujours précipité de préférence. Debus en concluait que la règle de Berthollet était en défaut. Il fallut abandonner la proportion $p : p' = q : q'$ et la remplacer par une autre

$$kp : k'p' = q : q'.$$

Cela revient à dire que la proportionnalité peut être reconstituée, à condition de multiplier quelques-uns des coefficients numériques par des nombres k et k', qui ont reçu le nom de *coefficients d'affinité chimique*, et qui ont été désignés ainsi pour la première fois par Bunsen. Un exemple tiré d'une recherche de A. Chizynski, faite en 1866 sous les auspices de L. Meyer, permettra de dégager le sens physique de ce terme. Chizynski mélangeait des dissolutions de $CaCl^2$ et de $MgCl^2$ et les précipitait par l'acide phosphorique ; il déterminait ensuite les quantités de phosphate de chaux et de magnésie contenues dans le précipité et comparait leur rapport à celui de $CaCl^2$ et de $MgCl^2$ dans le mélange initial. En désignant par M et M_1 les *masses actives* (nombre d'équivalents) de $CaCl^2$ et de $MgCl^2$, et par W et W_1 les *actions chimi-*

ques correspondantes, autrement dit les nombres d'équivalents de phosphate de chaux (W) et de magnésie (W_1) trouvées dans le précipité, on pourrait s'attendre à avoir, d'après la règle de Berthollet,

$$M : M_1 = W : W_1;$$

mais Chizynski arriva à transformer cette proportion en une autre

$$\frac{1}{x} M : z M_1 = W : W_1.$$

En prenant, par exemple, 10 équivalents de $CaCl^2$ et 10 de $MgCl^2$, l'analyse lui donna 1,16 d'équivalent de CaO pour 1 équivalent de MgO dans le précipité. Pour ce cas, il déduit

$$x = z = 0,928,$$

ce qui transforme la proportion

$$10 : 10 = 1 : 1$$

en

$$\frac{1}{0,928} 10 : 0,928.10 = 1,16 : 1.$$

Ce qui veut dire : étant donnée la règle de Berthollet sur la proportionnalité des actions aux masses chimiques, il aurait fallu prendre 10,77 équivalents de $CaCl^2$ et 9,28 équivalents de $MgCl^2$, au lieu de 10 équivalents de chacun dans le mélange initial, pour obtenir le rapport

$$\frac{CaO}{MgO} = \frac{1,16}{1},$$

trouvé dans le précipité, avec la même quantité d'acide phosphorique.

L'exemple cité démontre clairement que les coefficients d'affinité sont des nombres au moyen desquels un partage réel, trouvé par l'expérience, peut être réduit à la règle de Berthollet. Il est d'ailleurs indifférent quels sont les membres de la proportion : les masses initiales et

leurs actions, ou les quatre corps résultants pour l'état final d'équilibre. En imaginant les deux acides de la réaction $3Na^2SO^4 + 3H^2Cl^2$, déjà citée, séparés de la soude, en désignant le coefficient numérique de H^2SO^4 par P et celui de H^2Cl^2 par Q, et en prenant enfin pour actions chimiques les quantités p' de sulfate et q' de chlorhydrate formés, on arrive à une proportion modifiée

$$P : Q = k'p' : q' = kp : q$$

ou en introduisant encore $\mathcal{K}^2$, au lieu du rapport des coefficients $\frac{k'}{k}$, on obtient

$$P : Q = p' : \mathcal{K}q';$$

Mais, comme la proportion de Chizynski peut être mise sous la forme

$$M : M_1 = W : \frac{1}{xz} W_1,$$

on arrive définitivement à l'égalité

$$\mathcal{K} = \frac{1}{xz}.$$

La valeur de $\mathcal{K}$, qui, comme on le sait d'ailleurs, joue un rôle important dans la théorie de Guldberg et Waage, peut donc aussi servir de mesure de l'écart qui existe entre le partage réel et le partage qui correspondrait à la règle de Berthollet. En reprenant l'exemple emprunté à Chizynski, on pourrait poser cette question : Quelle devrait être la quantité de MgO dans le précipité pour que la proportion entre les masses chimiques et leurs actions fût conforme à la règle de Berthollet ? La réponse serait complètement déterminée par la valeur de $\mathcal{K}$. Ainsi, pour le cas de 10 équivalents de $CaCl^2$ et 10 de $MgCl^2$, on peut formuler le résultat obtenu par Chizynski par la proportion

$$10 : 10 = 1,16 : \mathcal{K}.1,$$

en vue de la réduire au principe de Berthollet, avec

$$\mathcal{K} = \frac{1}{(0,928)^2} = 1,16.$$

Avant le travail de Guldberg et Waage, en 1867, on cherchait à déterminer les coefficients d'affinité pour chaque rapport des masses initiales ; on ne tentait pas de trouver ce rapport expérimentalement pour un mélange en proportions déterminées, en vue de pouvoir calculer ensuite les rapports dans l'équilibre résultant pour un mélange quelconque. L'idée de la constance du coefficient d'affinité et de son indépendance de la constitution quantitative des mélanges d'un système donné était d'autant moins évidente que $\mathcal{K}$ se trouvait être considérablement variable, comme dans les expériences de Chizynski où, pour une même série d'observations, $\mathcal{K}$ était successivement

$$1,16, \quad 1,50, \quad 1,79, \quad 1,65, \quad 2,00, \quad \ldots.$$

On sait que Guldberg et Waage fondèrent leur théorie sur la condition fondamentale

$$\frac{p'q}{pq'} = \frac{k}{k'} = \mathcal{K}^2,$$

en annonçant hautement la constance de la valeur $\mathcal{K}^2$. En contrôlant cette théorie de l'équilibre chimique, Thomsen trouvait, par la méthode thermique, et Ostwald, par la mesure du volume des dissolutions, que, pour le cas cité d'une réaction entre $3\,Na^2SO^4$ et $3\,H^2Cl^2$, la transformation se fait de la manière suivante :

$$3\,Na^2SO^4 + 3\,H^2Cl^2 = 2\,H^2SO^4 + 1\,H^2Cl^2 + 1\,Na^2SO^4 + 2\,Na^2Cl^2,$$

en contradiction avec la règle de Berthollet, ce qui donne pour la valeur de $\mathcal{K}$

$$\mathcal{K} = \sqrt{\frac{p'q}{pq'}} = \sqrt{\frac{1.1}{2.2}} = \frac{1}{2},$$

comme on le voit immédiatement en considérant les coefficients numériques de l'équation en question. On désigne cette variété du coefficient d'affinité, savoir la valeur de $\mathcal{H}$, par le nom d'*avidité* des acides pour les bases. Partant l'avidité de l'acide chlorhydrique, à en juger d'après l'équation indiquée, serait deux fois plus forte que celle de l'acide sulfurique; autrement dit, l'acide sulfurique ne s'approprie qu'une des trois parts de la soude, tandis que l'acide chlorhydrique s'empare des deux autres.

Nous avons rappelé intentionnellement le caractère de ces différentes modalités du coefficient d'affinité, pour faire ressortir l'idée fondamentale, très simple du reste, qui s'en dégage : *tous ces coefficients donnent la mesure de l'écart des répartitions réelles d'avec le principe de proportionnalité qu'avait énoncé Berthollet.* On pourrait donc les considérer comme des corrections empiriques de ce principe; ils n'introduisent aucune nouvelle idée mécanique dans l'interprétation des phénomènes de la transformation chimique. A ce point de vue, il ne serait pas possible de déduire de leur connaissance *un principe général de partage,* comme on a voulu le faire dans ces derniers temps (¹); rationnellement ils n'en donnent point, et leur utilité ne pourrait être démontrée que par une conformité complète des répartitions calculées au moyen de ces coefficients avec les résultats d'expériences directes. Or une comparaison de la doctrine avec les phénomènes réels de la réaction entre H^2Cl^2 et Na^2SO^4, en solutions aqueuses, a donné un parfait démenti à la constance du coefficient d'avidité. Les recherches classiques de M. Berthelot ont établi la variabilité de ce coefficient avec la quantité d'eau présente, la nature des

(¹) Nous ne voulons pas toutefois contester la valeur de formules purement empiriques, propres à servir à un calcul approximatif des répartitions.

acides mis en opposition, et avec bien d'autres circonstances. De plus, il est démontré que les lois thermiques des transformations se prêtent tout autant, si ce n'est mieux, à la prévision des phénomènes dans des conditions variables, que le calcul basé sur la connaissance des coefficients d'affinité.

Les conclusions importantes de M. Berthelot au sujet de l'avidité des acides nous ont amenés à entreprendre une revision expérimentale des autres méthodes, qui ont conduit à des déterminations de coefficients d'affinité.

La méthode dont s'était servi Chizynski fut reprise par J. Morris (1879-82), dans des recherches faites sous la direction de L. Meyer. Mais la méthode était modifiée, cette fois-ci, à la suite d'une indication de Guldberg et Waage en 1879. Ces deux savants croyaient avoir établi que, dans une réaction accompagnée de la formation de sels insolubles, ni la quantité ni la composition du précipité n'avaient d'influence sensible sur la marche de la transformation, et que le partage était rigoureusement déterminé par le rapport des sels solubles. On pouvait donc poser le rapport $\frac{p'}{q'}$ de leur équation fondamentale comme constant. Partant l'équation $\frac{p}{q} = \frac{1}{\mathcal{K}^2}\frac{p'}{q'}$ pouvait être remplacée par cette autre

$$\frac{p}{q} = \text{const.} = \frac{1}{\gamma},$$

où le rapport entre les quantités de sels insolubles formés $\left(\frac{p'}{q'}\right)$ rentrait dans la valeur de la nouvelle constante γ. Ce nouveau coefficient (γ) peut servir, comme tous les autres, de mesure pour l'affinité. En effet, considérons un mélange de K^2CO^3 avec K^2SO^4 ou bien avec K^2CrO^4, pris tous à raison d'un équivalent et dissous dans de l'eau. Quel précipité obtiendrons-nous en versant dans un pa-

reil mélange une dissolution de $BaCl^2$ en quantité équivalente à un seul des sels mélangés? Sera-ce du $BaCO^3$, du $BaSO^4$ ou un mélange des deux? Et, si le précipité est formé des deux, il importe évidemment d'établir leur rapport. Ainsi J. Morris trouva qu'il reste, la précipitation étant faite, 10 fois plus de K^2CO^3 en solution que de K^2CrO^4, et de même 3,5 fois plus de K^2CO^3 que de K^2SO^4. Le $BaSO^4$ et *a fortiori* le $BaCrO^4$ étant donc précipités de préférence au $BaCO^3$, on en conclut que l'affinité de $BaCl^2$ pour K^2SO^4 l'emporte sur l'affinité du même corps pour K^2CO^3.

Mais une inspection attentive des Tableaux contenant les nombreuses et consciencieuses analyses de J. Morris laisse certains doutes sur la constance de $\gamma = 10$ pour le système K^2CrO^4 (p) et K^2CO^3 (q), et de $\gamma = 3,5$ pour le système K^2SO^4 (p) et K^2CO^3 (q). En effet, on trouve pour la répartition de BaO entre CO^2 et CrO^3, dans le Tableau A :

	Pour 100	
Expérience n° 12	avec CO^2 = 68 avec CrO^3 = 32	Toutes les conditions des expériences étaient identiques.
Expérience n° 14	avec CO^2 = 87 avec CrO^3 = 13	

Et de même au Tableau D :

	Pour 100		
Expérience n° 43	avec CO^2 = 21 avec CrO^3 = 79	tempér. d'hiver (?)	Toutes les autres conditions étaient identiques.
Expérience n° 49	avec CO^2 = 75 avec CrO^3 = 25	tempér. d'été (?)	

Des différences aussi considérables pour la valeur d'une même affinité nous ont amenés à penser que, dans tous les cas semblables de précipitations mixtes, il y avait superposition de plusieurs phénomènes simultanés ou consécutifs, se passant avec des vitesses variables, selon les circonstances,

et dont les différents observateurs n'ont obtenu que le résultat sommaire. Dans tous les cas, il y avait lieu d'émettre un doute sur l'opinion de Morris, tendant à admettre une répartition immédiate et finale dès les premiers moments de la précipitation. Il était partant indiqué d'examiner minutieusement un ou deux phénomènes de ce genre, sans vouloir instituer des séries d'observations dans des conditions un peu vagues; et finalement de voir s'il n'était pas possible de séparer les différentes phases de la transformation. Nous donnerons d'abord la description de nos expériences. En comparant ensuite les résultats, nous essayerons d'en déduire une conclusion par rapport à la valeur de la méthode qui a servi à la détermination des coefficients d'affinité et à faire ressortir la variabilité de ces derniers.

I. — *Expériences analytiques.*

Tous les sels employés ont été soigneusement purifiés par des cristallisations répétées et tous analysés. Nous n'avons pris pour nos expériences que les portions les plus pures. Les sels ont été pesés pour chaque expérience dans des flacons bouchés à l'émeri, après avoir été séchés au point de ne plus perdre de poids.

1. 1^{gr} de $SrCl^2$ + $1^{gr},312$ de $BaCl^2$ ont été dissous dans 200^{cc} d'eau. Cette dissolution étant versée dans un verre, on y a ajouté (avec une vitesse de 4^{cc} par minute) une dissolution de $1^{gr},098$ de K^2SO^4 dans 100^{cc} d'eau, versée préalablement dans une burette graduée. On a fortement remué le mélange pendant tout le temps de l'écoulement. Le verre contenant primitivement la dissolution de K^2SO^4 ainsi que la burette ont été lavés après coup, ce qui a formé en tout 425^{cc} d'eau dans la liqueur finale. L'expérience étant finie, la liqueur resta en repos dix-sept heures (à 17° C. environ) et fut ensuite décantée; le précipité, filtré, lavé à l'eau froide d'abord, puis à l'eau chaude, fut analysé par le réactif de Rose (dissolution contenant 10 pour 100 d'un mélange de 1 partie de K^2CO^3 sur 3 parties de K^2SO^4). Le contrôle par l'analyse de

la liqueur filtrée, comme presque dans toutes les expériences suivantes, a donné des résultats concordants. On a trouvé que le précipité initial était composé de (le calcul se basant sur la quantité de $BaSO^4$ trouvé par analyse) :

$$BaSO^4 = 96,5 \text{ pour } 100$$
$$SrSO^4 = 3,5 \quad »$$

2. Mêmes conditions que dans l'expérience précédente, à l'exception de l'ordre du mélange ; on a versé la dissolution de $SrCl^2 + BaCl^2$ dans celle de K^2SO^4 (avec une vitesse de 8^{cc} par minute). Le précipité a été filtré quinze heures après sa formation. Température moyenne, 17° C. Dans ces expériences, comme dans toutes les suivantes, on a compté la durée du contact entre le précipité et la liqueur à partir du commencement du mélange jusqu'à la fin de la décantation. Le précipité se composait de :

$$BaSO^4 = 1,063 = 77 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,321 = 23 \quad »$$

3. $0,497\ SrCl^2 + 0,652\ BaCl^2 + 100^{cc}$ d'eau. On a versé dans cette dissolution (avec une vitesse de 2^{cc} à 3^{cc} par minute) $0,546\ K^2SO^4 + 50^{cc}$ d'eau ; en tout 210^{cc} d'eau. Contact de quinze heures. Le précipité se composait de :

$$BaSO^4 = 97 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 3 \quad »$$

Il est à remarquer que le résultat serait un peu différent si le calcul était fait d'après la *somme* de $BaSO^4$ trouvé ; ainsi l'on a trouvé dans le premier précipité $0,7074\ BaSO^4$, tandis que la liqueur filtrée a donné $0,005\ BaSO^4$, ou en somme $0,7124\ BaSO^4$ au lieu de $0,7303\ BaSO^4$ d'après la théorie ; donc 2,5 pour 100 de perte totale pour toutes les opérations et analyses, perte qu'on fait porter exclusivement et en totalité dans le $BaSO^4$ du premier précipité. En répartissant la perte sur toutes les analyses, on obtiendrait 99,3 pour 100 de $BaSO^4$, au lieu des 97 pour 100 adoptés.

4. $0,469\ SrCl^2 + 0,616\ BaCl^2 + 50^{cc}$ d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute) dans $0,514\ K^2SO^4 + 100^{cc}$ d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de cinquante minutes. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,413 = 65 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,218 = 35 \quad »$$

5. 0,441 $SrCl^2$ + 0,579 $BaCl^2$ + 100^{cc} d'eau. On y a versé (à raison de 2^{cc} à 3^{cc} par minute) 0,484 K^2SO^4 + 50^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quatre-vingt-neuf minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,569 = 90 pour 100,
$SrSO^4$ = 0,061 = 10 »

6. 0,613 $SrCl^2$ + 0,804 $BaCl^2$ + 100^{cc} d'eau. On y a versé (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute) 0,673 K^2SO^4 + 50^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quatre-vingt-sept minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,831 = 94 pour 100,
$SrSO^4$ = 0,055 = 6 »

7. 0,444 $SrCl^2$ + 0,583 $BaCl^2$ + 50^{cc} d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute) dans 0,487 K^2SO^4 + 100^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de cinquante minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,386 = 64 pour 100,
$SrSO^4$ = 0,210 = 36 »

8. Dans cette expérience, comme dans plusieurs des suivantes, nous avons recherché la répartition de $BaCl^2$ entre K^2SO^4 et K^2CrO^4. Après quelques tâtonnements, nous avons trouvé que la séparation de $BaCrO^4$ et $BaSO^4$ pouvait être produite avec une exactitude suffisante par l'acide chlorhydrique très dilué. Avec certaines précautions on arrive à des résultats exacts, comme on peut le voir par l'analyse suivante : 0,416 K^2CrO^4, dissous dans de l'eau, a été précipité par $BaCl^2$ en excès, puis on y a ajouté 0,500 de $BaSO^4$ et l'on a procédé à la séparation ; 0,499 de $BaSO^4$ ont été retrouvés.

0,562 $BaCl^2$ + 50^{cc} d'eau ont été versés dans une dissolution de 0,525 K^2CrO^4 + 0,470 K^2SO^4 + 100^{cc} d'eau (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute). En tout 200^{cc} d'eau. Contact de cinquante-quatre minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,299 = 45 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,359 = 55 »

9. 0,470 K^2SO^4 + 0,525 K^2CrO^4 + 50^{cc} d'eau ont été versés dans 0,562 $BaCl^2$ + 100^{cc} d'eau (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute). En

tout 200^{cc} d'eau. Contact de quarante-neuf minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,325 = 50$ pour 100,
$BaCrO^4 = 0,331 = 50$ »

10. 0,562 $BaCl^2$ + 50^{cc} d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc} - 3^{cc} par minute) dans 0,470 K^2SO^4 + 0,525 K^2CrO^4 + 100^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quarante-neuf minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,290 = 44$ pour 100,
$BaCrO^4 = 0,369 = 56$ »

11. 0,470 K^2SO^4 + 0,525 = K^2CrO^4 + 50^{ec} d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc} - 3^{cc} par minute) dans 0,562 $BaCl^2$ + 100^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quarante minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,339 = 52$ pour 100,
$BaCrO^4 = 0,316 = 48$ »

12. 0,562 $BaCl^2$ + 50^{cc} d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc} - 3^{cc} par minute) dans 0,470 K^2SO^4 + 0,525 K^2CrO^4 + 100^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quarante-quatre minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,294 = 45$ pour 100,
$BaCrO^4 = 0,364 = 55$ »

13. 0,525 K^2CrO^4 + 0,470 K^2SO^4 + 50^{cc} d'eau ont été versés (à raison de 2^{cc}-3^{cc} par minute) dans 0,562 $BaCl^2$ + 100^{ce} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Contact de quarante-sept minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,321 = 49$ pour 100,
$BaCrO^4 = 0,335 = 51$ »

14. On a produit un précipité en mêlant 0,499 $SrCl^2$ + 50^{cc} d'eau à 0,547 K^2SO^4 + 50^{cc} d'eau. Après quelque temps, on y a ajouté 0,654 $BaCl^2$ + 50^{cc} d'eau. Le tout vivement mélangé et additionné de 50^{cc} d'eau. Repos de dix-huit heures. Le précipité se composait de

$BaSO^4 = 0,557 = 80$ pour 100,
$SrSO^4 = 0,138 = 20$ »

15. 0,505 $SrCl^2$ + 0,554 K^2SO^4 dissous dans 150^{cc} d'eau. Après quelque temps, on a ajouté 0,661 $BaCl^2$ et 50^{cc} d'eau. Le lendemain (? heures) le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,685 = 94 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,043 = 6 \quad »$$

16. 0,512 $SrSO^4$ *nouvellement* précipité (cinquante et une heures après la précipitation) + 200^{cc} d'eau ont été mélangés à 0,580 $BaCl^2$. Contact de cent trente-neuf heures. Le précipité contenait : 0,643 $BaSO^4$; théorie, 0,649 ; 99,5 pour 100 du $SrSO^4$ ont donc été transformés en $BaSO^4$.

17. 1^{gr} de $SrSO^4$, séché à 150°, mélangé à 200^{cc} d'eau + 1,133 $BaCl^2$. Le mélange fortement agité, puis laissé en repos environ deux heures. Le précipité filtré pesait 0,986. La liqueur filtrée a donné un précipité avec H^2SO^4 pesant 1,267. Les séparations par le réactif Rose n'ont pas été faites ; mais, à en juger par le poids du précipité, il n'y a pas eu de transformation.

18. 0,549 $SrSO^4$, *séché à* 140°, + 200^{cc} d'eau + 0,622 $BaCl^2$ ont été mélangés, puis laissés en repos pendant six jours. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,637 = 92 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,053 = 8 \quad »$$

19. 0,549 $SrSO^4$, *séché à* 140°, + 200^{cc} d'eau + 0,622 $BaCl^2$ ont été mélangés pendant dix-sept minutes. Contact de quarante-deux minutes. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,003 = 0,5 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,546 = 99,5 \quad »$$

20. 0,476 $SrSO^4$ *nouvellement* précipité (non séché) + 200^{cc} d'eau + 0,539 $BaCl^2$ ont été vivement mélangés pendant dix-sept minutes. Contact de cent trente-sept minutes. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,313 = 58 \text{ pour } 100,$$
$$SrSO^4 = 0,229 = 42 \quad »$$

Environ 52 pour 100 de $SrSO^4$ ont donc été transformés en $BaSO^4$.

21. On a produit un précipité avec

$$0,525\ K^2CrO^4 + 0,562\ BaCl^2 + 100^{cc} \text{ d'eau.}$$

Après quatre minutes, on y a versé 0,470 K^2SO^4 + 50^{cc} d'eau. En tout 224^{cc} d'eau. Mélangé vivement vingt minutes. Contact de soixante-trois minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,100 = 15 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,576 = 85 »

Environ 15 pour 100 de $BaCrO^4$ initial ont donc été transformés en $BaSO^4$.

22. On a produit un précipité de 0,497 $BaCrO^4$ et l'on y a versé 0,341 K^2SO^4 + 200^{cc} d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Mélangé vivement, puis laissé en repos quarante heures. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,100 = 20 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,388 = 80 »

Environ 22 pour 100 du $BaCrO^4$ initial ont été transformés en $BaSO^4$.

23. On a produit un précipité avec 0,525 = K^2SO^4 + 0,628 $BaCl^2$, puis on y a ajouté 0,587 K^2CrO^4. En tout 200^{cc} d'eau. Mélangé vivement pendant vingt minutes. Contact de soixante-cinq minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,678 = 96 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,027 = 4 »

24. Un précipité est produit avec 0,940 K^2SO^4 + 0,562 $BaCl^2$. Après sept minutes, on a ajouté 0,525 K^2CrO^4. En tout 200^{cc} d'eau. Mélangé vivement pendant vingt minutes. Contact de quarante-sept minutes. Le précipité se composait de

$BaSO^4$ = 0,558 = 88 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,077 = 12 »

Environ 12 pour 100 de $BaSO^4$ initial ont donc été transformés en $BaCrO^4$.

25. Un précipité est produit avec 0,562 $BaCl^2$ + 0,470 K^2SO^4. Après cinq minutes on y a ajouté 0,525 K^2CrO^4. En tout 200^{cc} d'eau. Mélangé vivement plusieurs fois. Contact de quarante-cinq heures. Le précipité se compose de

$BaSO^4$ = 0,512 = 80 pour 100,
$BaCrO^4$ = 0,127 = 20 »

Environ 17 pour 100 de $BaSO^4$ initial ont donc été transformés en $BaCrO^4$.

26. Un précipité est produit avec

$$1,050\ K^2CrO^4 + 0,562\ BaCl^2 + 100^{cc}\ \text{d'eau}.$$

On y a versé $0,470\ K^2SO^4 + 100^{cc}$ d'eau. En tout 200^{cc} d'eau. Mélangé vivement pendant vingt minutes. Contact de cinquante minutes. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,010 = 1,5 \text{ pour } 100,$$
$$BaCrO^4 = 0,673 = 98,5 \quad »$$

Environ 1,5 pour 100 du $BaCrO^4$ initial ont donc été transformés en $BaSO^4$.

27. Un précipité est produit avec

$$0,470\ K^2SO^4 + 0,562\ BaCl^2 + 100^{cc}\ \text{d'eau}.$$

Après trois minutes, on y a versé $0,525\ K^2CrO^4 + 50^{cc}$ d'eau. En tout 175^{cc} d'eau. Mélangé vivement plusieurs fois. Contact de vingt-quatre heures. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 0,529 = 84 \text{ pour } 100,$$
$$BaCrO^4 = 0,098 = 16 \quad »$$

Environ 16 pour 100 du $BaSO^4$ initial ont donc été transformés en $BaCrO^4$. Le résultat a été calculé d'après l'analyse de la liqueur filtrée. Une analyse qualitative a démontré que par l'eau bouillante on extrait du K^2SO^4 du précipité où $BaSO^4$ prédomine, et du K^2CrO^4 du précipité où $BaCrO^4$ prédomine, le sel potassique étant fortement lié au précipité.

II. — *Expériences thermiques.*

28. Dans cette expérience, comme dans toutes les autres, nous avons employé des dissolutions contenant de 1 à 2 pour 100 de sels parfaitement purs. Quelques-unes des dissolutions ne contenaient pas une fraction exacte d'équivalent au litre, ce qui a compliqué les calculs. La valeur en eau a varié de 504,8 à 910,3 selon les

quantités de chaleur développées. Les calorimètres étaient en platine. Les thermomètres (de Baudin) au cinquantième de degré ont été soigneusement comparés avec un thermomètre à air. (La valeur du degré a été trouvée de 0,995 entre 0° et 11° pour le N 9035, et de 0,995 entre 11° et 20° pour le N 9042.) Les calculs ont été faits d'après la règle bien connue : 1^{cc} de la dissolution était considéré comme valant 1^{gr} d'eau calorimétriquement.

Nous avons commencé par mesurer la chaleur résultante du mélange des dissolutions de $SrCl^2$ et K^2SO^4 à 7° et 8° C. La dissolution de $SrCl^2$ contenait $12,696^{gr}$ au litre. La moyenne de trois expériences a donné

$$SrCl^2\,(\text{diss.}) + K^2SO^4\,(\text{diss.}) = +\,885^{cal}.$$

Le précipité ne se forme pas d'un coup; le $SrSO^4$ est précipité d'abord sous forme floconneuse et se transforme après quelque temps en poudre fine.

29. Chaleur de combinaison de $BaCl^2$ et K^2SO^4 en dissolution à 7° et 8° C. Moyenne de quatre expériences :

$$BaCl^2\,(\text{diss.}) + K^2SO^4\,(\text{diss.}) = +\,6850^{cal}.$$

Le précipité de $BaSO^4$ est immédiat et en poudre fine.

30. Chaleur de combinaison à 6° et 8° C. de K^2SO^4, avec $BaCl^2$ et $SrCl^2$, mélangés préalablement. La dissolution de K^2SO^4 est versée rapidement dans la dissolution des chlorures mélangés. Moyenne de deux expériences :

$$BaCl^2\,(\text{diss.}) + SrCl^2\,(\text{diss.}) + K^2SO^4\,(\text{diss.}) = +\,5100^{cal}.$$

31. Comme dans l'expérience précédente; seulement la dissolution des chlorures, préalablement mélangés, était trouvée dans la dissolution de K^2SO^4. Moyenne de deux expériences à 6° et 8° C. :

$$BaCl^2\,(\text{diss.}) + SrCl^2\,(\text{diss.}) + K^2SO^4\,(\text{diss.}) = +\,4900^{cal}.$$

32. Chaleur de combinaison de $BaCl^2$ et de K^2SO^4 en dissolution à 20° C. Moyenne de deux expériences :

$$BaCl^2\,(\text{diss.}) + K^2SO^4\,(\text{diss.}) = +\,5300^{cal}.$$

33. Chaleur de combinaison de $SrCl^2$ et de K^2SO^4 en dissolution à 20° C. Moyenne de deux expériences :

$$SrCl^2 (diss.) + K^2SO^4 (diss.) = -500^{cal}.$$

34. Chaleur de combinaison de K^2SO^4 avec un mélange de $BaCl^2$ et de $SrCl^2$, à 20° C. La dissolution de K^2SO^4 a été ajoutée aux chlorures. Moyenne de trois expériences :

$$BaCl^2 (diss.) + SrCl^2 (diss.) + K^2SO^4 (diss.) = +4100^{cal}.$$

35. Comme dans l'expérience précédente, mais le mélange des chlorures a été versé dans la dissolution de K^2SO^4. Moyenne de trois expériences :

$$BaCl^2 (diss.) + SrCl^2 (diss.) + K^2SO^4 (diss.) = +3900^{cal}.$$

36. Action d'une dissolution de $BaCl^2$ sur du $SrSO^4$, séché à 150°, à 20° C. L'effet thermique a été *nul*, en contradiction avec le calcul, d'après lequel on devrait s'attendre à un dégagement de 6000^{cal} environ.

37. Chaleur de réaction de $BaCl^2$ avec K^2CrO^4, en dissolution à 22° — 24° C. Moyenne de deux expériences :

$$BaCl^2 (diss.) + K^2CrO^4 (diss.) = +6800^{cal}.$$

38. Chaleur de réaction de $BaCl^2$ avec K^2SO^4 en dissolution, à 22° C., calculée de deux manières : 1° d'après les déterminations de la même réaction à 8° et à 20°, ce qui donne $+5050^{cal}$; 2° d'après une détermination à 24°,5 et celle à 20, ce qui donne $+5190^{cal}$.

En moyenne, nous avons admis

$$BaCl^2 (diss.) + K^2SO^4 (diss.) = +5100^{cal}.$$

39. Chaleur de réaction de $2BaCl^2$ avec un mélange de K^2CrO^4 et de K^2SO^4, en dissolution à 24°, 5 C. Une expérience a donné :

$$2BaCl^2 (diss.) + K^2SO^4 (diss.) + K^2CrO^4 (diss.) = +2 \times 6100^{cal}.$$

Cette expérience a été faite avec le but de constater l'absence d'un sel double $BaCrO^4 + BaSO^4$.

40. Chaleur de réaction d'un mélange de K^2SO^4 et de K^2CrO^4, avec une dissolution de $BaCl^2$, à 22° C., en versant le $BaCl^2$ dans

le mélange des sels, et inversement le mélange dans le $BaCl^2$. Les deux modes de mélange n'ont pas donné de différence thermique appréciable. Moyenne de quatre expériences :

$$K^2SO^4 \text{ (diss.)} + K^2CrO^4 \text{ (diss.)} + BaCl^2 \text{ (diss.)} = +6100^{cal}.$$

41. On a recherché un changement dans le précipité de $BaCrO^4$ dans le courant de quelques heures. Le précipité a été redissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, au sein du calorimètre, tantôt immédiatement après la précipitation, tantôt environ deux heures plus tard. On n'a pas trouvé de différence thermique appréciable, mais il a été remarqué que le précipité, à peine formé, se redissout très vite et facilement, tandis qu'après environ deux heures de repos il ne se redissout que lentement.

Un premier résultat positif de nos expériences est l'extrême variabilité de la composition des précipités qui se produisent avec le même système de sels ; on voit que cette composition est une fonction de beaucoup de conditions. Nous allons analyser tout à l'heure ces différentes conditions, mais nous commencerons par poser la question suivante : Quel est le précipité qu'on doit considérer comme étant initial ? Nos expériences nous ont appris que les précipités se transforment dans le courant d'une expérience au contact de la liqueur environnante ; il serait donc important de pouvoir préciser la composition *première* du précipité en voie de transformation, car ce ne pourrait être que cette composition-là qui serait utile à connaître comme mesure de l'affinité de deux sels pour un troisième, au sein d'un mélange ; la méthode employée à établir la répartition, que nous avons étudiée dans cette recherche, n'ayant évidemment de rapports qu'avec les précipités non transformés par une réaction consécutive.

On a vu qu'après le mélange des dissolutions de $BaCl^2$, $SrCl^2$ et de K^2SO^4, et en effectuant les analyses aussi rapidement que possible, nous avons trouvé jusqu'à 36 pour 100 de $SrSO^4$ avec 64 pour 100 de $BaSO^4$, ou 10 pour 100 de $SrSO^4$ avec 90 pour 100 de $BaSO^4$, selon

l'ordre dans lequel les liqueurs ont été mélangées. Il est vrai que le mélange avait été intentionnellement produit avec lenteur (il durait jusqu'à quinze minutes), mais les réactions consécutives ne peuvent jamais être annulées, attendu que les opérations analytiques (décantation, filtration, etc.) comportent toujours un assez long contact avec la liqueur pour amener un changement plus ou moins avancé du précipité primitif. Lorsque le mélange de $SrCl^2$ et de $BaCl^2$ est versé dans la dissolution de K^2SO^4, on peut affirmer que *d'abord* tout le baryum et tout le strontium versés se précipitent à l'état de sulfates, quelle que doive être d'ailleurs la composition finale du précipité, car, au commencement du mélange, le sulfate de potasse est en grand excès. Si le $BaSO^4$ commence à prévaloir à mesure que la quantité du précipité augmente, on peut au moins voir que sa prédominance ne sera pas très grande, puisque nous trouvons encore analytiquement jusqu'à 36 pour 100 de $SrSO^4$ dans le précipité final, malgré la rapidité (expérience 20, etc.) avec laquelle $SrSO^4$ est capable d'être transformé en $BaSO^4$. En mélangeant les liqueurs dans l'ordre inverse, nous n'arrivons dans l'état final qu'à 10 pour 100 de $SrSO^4$; mais il est évident que dans ce cas le précipité, quelle que soit sa composition initiale, se trouve dès le début de l'expérience dans des conditions particulièrement favorables à la transformation de $SrSO^4$ en $BaSO^4$, la dissolution de $BaCl^2$ étant tout le temps en contact avec le $SrSO^4$ nouvellement formé. La composition du précipité établie par l'analyse n'étant pas l'expression de la répartition initiale de l'acide sulfurique entre Ba et Sr, elle ne l'est pas plus de la répartition finale, de celle où cesse toute transformation. A en juger d'après l'expérience 16, tout le $SrSO^4$ est changé en $BaSO^4$ en cent trente-neuf heures, et $BaSO^4$ ne réagit plus avec une dissolution de $SrCl^2$. Voyons à quel état final d'équilibre on est en droit de

s'attendre pour les systèmes contenant des sels de Sr et de Ba, d'après les données thermiques. Nous prendrons les chiffres de M. Thomsen se rapportant à 18° C.:

$$SrSO^4\,(sol.) + BaCl^2\,(sol.) = SrCl^2\,(sol.) + BaSO^4\,(sol.) = -\ 3{,}0^{cal}\ (^1)$$
$$SrSO^4\,(sol.) + BaCl^2\,(diss.) = SrCl^2\,(diss.) + BaSO^4\,(sol.) = +\ 6{,}0$$
$$SrCl^2\,(sol.) + K^2SO^4\,(sol.) = SrSO^4\,(sol.) + K^2Cl^2\,(sol.) = +\ 13{,}0$$
$$BaCl^2\,(sol.) + K^2SO^4\,(sol.) = BaSO^4\,(sol.) + K^2Cl^2\,(sol.) = +\ 10{,}0$$
$$SrCl^2\,(diss.) + K^2SO^4\,(diss.) = SrSO^4\,(sol.) + K^2Cl^2\,(diss.) = -\ 0{,}5$$
$$BaCl^2\,(diss.) + K^2SO^4\,(diss.) = BaSO^4\,(sol.) + K^2Cl^2\,(diss.) = +\ 5{,}5$$
$$4\,H^2O\,(sol.) + SrSO^4\,(sol.)\,BaCl^2, H^2O\,(sol.)$$
$$= SrCl^2, 6\,H^2O\,(sol.) + BaSO^4\,(sol.) = +\ 4{,}1$$

Ces données tendent à établir : 1° une transformation complète de $SrSO^4$ en $BaSO^4$ *par une dissolution de* $BaCl^2$; 2° une transformation inverse de $BaSO^4$ *sec* par du $SrCl^2$ *sec en fusion;* 3° une précipitation *exclusive de* $BaSO^4$ par le mélange de dissolutions de $BaCl^2$, $SrCl^2$ et K^2SO^4.

Conformément à ces prévisions, nous avons trouvé le changement complet (99,5 pour 100) de $SrSO^4$ nouvellement formé par une dissolution de $BaCl^2$. Mais la vitesse de cette transformation dépend évidemment de beaucoup de conditions dont le caractère est souvent délicat.

Il suffit, par exemple, de chauffer le $SrSO^4$ préalablement à 140° pour rendre la transformation très lente (expériences 17, 18 et 19), et même non mesurable dans les limites d'une détermination calorimétrique (expérience 36). Nous avons profité de cette constatation pour analyser un mélange *fondu* de $BaSO^4$ et de $SrCl^2$, pris en quantités équivalentes et chauffés pendant dix minutes au four Perrot. Nous avons retrouvé 20 pour 100 environ de $BaSO^4$ initial après la fusion dans le précipité ; 80 pour 100 avaient donc été enlevés du mélange récemment fondu, sous forme de $BaCl^2$, pendant qu'on l'a délayé avec de l'eau.

---

(1) Le produit de la transformation toujours supposé à droite de l'équation.

Malheureusement cette expérience n'est pas très exacte, par suite de la durée un peu longue et inévitable du contact de $BaCl^2$ en dissolution avec $SrSO^4$ (extraction de $BaCl^2$ du mélange fondu, filtration, etc.), ce qui donne lieu à une transformation inverse. On peut donc conclure seulement à une forte prépondérance de $SrSO^4$ sur $BaSO^4$ dans le mélange récemment fondu de $BaSO^4$ et de $SrCl^2$, comme le font prévoir les données thermiques [1].

La précipitation simultanée de $BaSO^4$ et de $SrSO^4$, par le mélange d'une dissolution de $BaCl^2 + SrCl^2$ avec une autre de K^2SO^4, est cependant en désaccord avec la prévision thermique. Nous avons toujours obtenu les deux sulfates précipités en quantités variables. Le même résultat a été obtenu par un mélange *rapide* des dissolutions à 7° et à 20° (expériences 30, 31, 34 et 35).

A 7° nous avons trouvé une chaleur de précipitation de $5^{cal},0$ environ; à 20°, une chaleur de $4^{cal},0$, tandis que les *moyennes* des chaleurs correspondantes pour les dissolutions ont été trouvées de $3^{cal},9$ à 7° et de $2^{cal},4$ à 20°, en prenant les chiffres ronds et en négligeant les différences qui résultent de l'ordre du mélange, différences qui n'excèdent pas la limite des erreurs expérimentales.

Cette contradiction apparente avec les lois thermochimiques nous a conduits à penser que la formation des précipités dans les dissolutions de sels mélangés se produit d'une manière plus compliquée qu'on ne le croit généralement, et qu'elle pourrait bien être l'effet de la superposition de plusieurs phénomènes simultanés ou consécutifs. Quand on verse, par exemple, une dissolution de K^2SO^4 dans un mélange de $BaCl^2$ et de $SrCl^2$, il n'y a rien qui nous force, *a priori*, à nous attendre à une réaction de

---

[1] L'étude thermique du mélange fondu pendant sa dissolution dans l'eau nous a indiqué l'existence d'un sel double $SrSO^4 + BaCl^2$. Nous ne donnons pas de détails, espérant y revenir dans une étude spéciale.

K^2SO^4 avec le $BaCl^2$ seulement, à l'exclusion complète de $SrCl^2$. D'après les données thermiques, nous prévoyons une pareille répartition à la condition de maintenir le K^2SO^4, pendant toute la durée du contact, en position de pouvoir faire son choix entre les deux sels. Mais il est évident que K^2SO^4 réagira avec $SrCl^2$, s'il en rencontre une molécule à son passage avant de rencontrer une molécule de $BaCl^2$, et qu'il y aura alors précipitation de $SrSO^4$. Ce précipité de $SrSO^4$ pourra, une fois formé, réagir à son tour avec le $BaCl^2$ resté en dissolution, et se transformer en $BaSO^4$ avec un dégagement d'environ $6^{Cal},0$; mais cette seconde phase du phénomène possède sa vitesse propre et dépend d'autres conditions que la réaction initiale de $BaCl^2$, $SrCl^2$ et de K^2SO^4. Pour le cas d'un mélange de trois sels, pris en quantités équivalentes et d'une formation immédiate et rapide des précipités, un des sels se répartira à peu près également entre les deux autres.

Si le précipité initial de nos expériences se composait de 50 pour 100 de $BaSO^4$ sur 50 pour 100 de $SrSO^4$ environ, on devrait s'attendre à trouver la transformation secondaire de $SrSO^4$ par $BaCl^2$ plus avancée dans les conditions de mélange qui lui seraient plus favorables (plus avancée dans l'expérience 5 que dans 7, et de même plus avancée dans 2 que dans 7). C'est ce que nous avons trouvé en effet. Mais les expériences calorimétriques 30, 31, 34 et 35 peuvent être interprétées de deux manières : la chaleur mesurée peut correspondre à un seul phénomène de la précipitation primitive du mélange, avec une composition initiale du précipité de 68 pour 100 de $BaSO^4$ sur 32 pour 100 de $SrSO^4$ à 7°, et de 80 pour 100 de $BaSO^4$ sur 20 pour 100 de $SrSO^4$ à 20°, ou bien la chaleur mesurée indiquerait une précipitation initiale de 50 pour 100 environ de chaque sel et une transformation rapide secondaire de la moitié environ de $SrSO^4$

formé à 20° en $BaSO^4$, avec une nouvelle évolution de chaleur ($2,4 + 1,5 = 3^{Cal},9$), le tout dans les limites d'une mesure calorimétrique. La seconde interprétation est encore confirmée par la réflexion suivante : il serait bien étrange que nous eussions pu trouver encore jusqu'à 36 pour 100 de $SrSO^4$ par l'analyse dans les expériences 4 et 7, après cinquante minutes de contact, si nous admettons que le $SrSO^4$ aurait commencé par former 20 pour 100 du précipité ; la quantité de $SrSO^4$ aurait donc augmenté avec le temps, ce qui est contraire à l'expérience directe. En exécutant les mesures thermiques, on voit de plus le maximum rester stationnaire pendant plusieurs minutes, ce qui est compatible avec une transformation un peu prolongée. Si l'on admet notre explication de la formation des précipités mixtes, on serait en mesure de s'attendre à un écart d'autant moins grand d'une répartition symétrique, *que les transformations secondaires se produiraient avec une vitesse moindre*. Nous en trouvons un exemple dans nos expériences sur le second groupe de sels : K^2SO^4, K^2CrO^4 et $BaCl^2$. En versant un mélange de K^2SO^4 et de K^2CrO^4 dans une dissolution de $BaCl^2$ (expériences 9, 11 et 13), nous avons trouvé, par voie d'analyse, environ 50 pour 100 de $BaSO^4$ et 50 pour 100 de $BaCrO^4$. En opérant inversement (expériences 8, 10 et 12) nous avons trouvé environ 45 pour 100 de $BaSO^4$ et 55 pour 100 de $BaCrO^4$. La répartition de la baryte entre les deux acides, sulfurique et chromique, s'éloigne donc toujours le plus de l'égalité, lorsque les conditions sont favorables à la transformation du précipité, c'est-à-dire dans le cas où les sels insolubles sont *tout le temps* en contact avec une dissolution de K^2SO^4 et de K^2CrO^4, et peuvent réagir, selon les expériences 24 et 26. Il ressort, d'ailleurs, des expériences 21, 22, 23, 24, 25, 26 et 27, que la transformation de $BaCrO^4$ en $BaSO^4$ par une dissolution de K^2SO^4 ou d'un mélange de K^2SO^4 et

de K^2CrO^4, ainsi que la réaction inverse de transformation de $BaSO^4$ en $BaCrO^4$ par les mêmes dissolutions est bien moins rapide que la transformation de $SrSO^4$ en $BaSO^4$ par une dissolution de $BaCl^2$. Dans quarante à quarante-cinq heures, ces transformations n'arrivent qu'à 22 pour 100 et 17 pour 100, en devenant déjà excessivement lentes (comparaison des expériences 25 et 27); le changement de $SrSO^4$ est presque complet dans le même intervalle de temps. Une analyse thermique du phénomène a démontré (expérience 40) que le baryum est à moitié à l'état de sulfate et à moitié à l'état de chromate dans le précipité; mais un changement de 5 pour 100 ne pourrait trop s'accuser au sein du calorimètre et c'est à l'analyse qu'en revient la démonstration. Dans ce cas, nous parvenons à surprendre par l'analyse la composition initiale du précipité et nous trouvons un partage par moitié. Les deux sels barytiques se déposent immédiatement en *quantités proportionnelles aux chances de rencontre entre le* $BaCl^2$ *et chacun des sels potassiques*. En se mettant à ce point de vue, on comprend aisément toutes les expériences qui démontrent la variabilité de la composition du précipité en raison de la *masse* d'un des sels solubles dans le mélange initial. J. Morris précipitait le $BaCl^2$ par un mélange de K^2CrO^4 et de K^2CO^3; en prenant le K^2CO^3 en quantités toujours croissantes par rapport à K^2CrO^4, il obtenait dans une série d'expériences une quantité toujours croissante de $BaCO^3$ dans le précipité; ce qui n'est guère surprenant par suite de la probabilité toujours croissante pour le $BaCl^2$ de rencontrer du K^2CO^3 sur son chemin. On ne saurait pourtant se décider sur l'origine du $BaCrO^4$ dans ce cas. Vient-il d'une précipitation directe, ou se trouve-t-il être, du moins en partie, le produit d'une réaction secondaire entre $BaCO^3$ et K^2CrO^4?

Nous nous permettons d'envisager au même point de vue certaines difficultés qu'on a cru rencontrer dans des expériences de M. Berthelot (*Annales de Chimie et de*

Physique, 1883) sur la précipitation simultanée de KCl + KBr, etc., par le nitrate d'argent. Nous sommes tenté de croire que les précipités *primitifs* y étaient aussi composés *également* de AgCl et de AgBr ; mais, comme vers la fin du mélange on a un excès de sels alcalins en présence des sels insolubles, il se produit une réaction entre KBr et AgCl, avec formation d'une quantité additionnelle de AgBr. Les deux réactions se confondent au sein du calorimètre ; mais, dans le cas où la seconde ne parviendrait pas à être terminée dans le courant de l'expérience thermique, on aurait une quantité sommaire de chaleur qui n'arriverait pas à atteindre la valeur de $20^{Cal},7$, etc.; et c'est ce qui a été observé en réalité. Voilà la vraie raison, à notre avis, pour laquelle on n'obtient pas dans ce cas toute la chaleur que le système est capable de produire ([1]), car tout le AgBr possible n'est pas formé pendant qu'on exécute la mesure thermique.

Deux types différents de répartitions finales se présentent dans notre travail : 1° le système $BaCl^2$, $SrCl^2$ et K^2SO^4 donne finalement K^2Cl^2, $SrCl^2$ et $BrSO^4$; 2° le système K^2SO^4, K^2CrO^4 et $BaCl^2$ donne finalement $BaSO^4$, $BaCrO^4$, K^2Cl^2, K^2SO^4, K^2CrO^4.

Dans le premier cas, on n'observe la présence du système à cinq corps qu'en qualité de phénomène transitoire ; dans le second on a le système de cinq corps à l'état final et persistant, mais légèrement modifié en comparaison du précipité primitif. Nous ne voulons pas nous attacher, dans ce travail, à rechercher les causes du second type de répartition, attendu que nous avions pour but unique l'examen expérimental d'une des méthodes, qu'on avait avancées pour la mesure des coefficients d'affinités.

Les lois des transformations incomplètes sont d'un tout autre ordre. Pour le moment nous voudrions attirer l'attention sur la grande variété des conditions dont dépend

---

([1]) M. Politzine, Dissertation, p. 66 (en russe).

la *vitesse* de ces transformations. On n'a qu'à parcourir les expériences 14 à 27 pour être convaincu de l'impossibilité de déduire quelque règle générale au sujet de la vitesse des réactions entre les précipités et les dissolutions dans des cas qui ne portent que sur des évaluations sommaires. En comparant, par exemple, les expériences 24 et 26 aux expériences 8, 10 et 12, on constate une coïncidence approximative entre la différence de vitesse des deux réactions : transformation de $BaSO^4$ en $BaCrO^4$ (12 pour 100) et inversement de $BaCrO^4$ en $BaSO^4$ (environ 1 pour 100) avec la vitesse sommaire observée (10 pour 100) ; mais il y a encore loin de là à une égalité complète, les conditions des différentes expériences n'étant jamais rigoureusement identiques.

Notre interprétation de la manière dont se produisent des précipités mixtes par le mélange de sels dissous revient donc à partager le phénomène en deux phases : la répartition toute mécanique selon les chances de rencontre des corps, et la transformation consécutive des précipités par les liqueurs avec des vitesses variables. Ne serions-nous pas revenu ainsi à la doctrine de Berthollet? L'illustre chimiste, se fondant sur l'égalité des affinités dans des cas pareils à ceux que nous venons d'examiner, avançait aussi une distribution d'un des corps en parts égales entre les deux autres. Si l'on admet l'existence de la première phase d'après notre explication, et que l'on veuille en même temps conserver l'idée d'affinité, on se verra obligé de considérer cette première partie du phénomène comme celle où l'affinité ne parvient pas à réaliser toute sa puissance. Les molécules ne sont pas placées d'un coup dans une position qui permettrait de satisfaire les plus fortes attractions, les plus grandes affinités ; $BaCl^2$ et $SrCl^2$ s'emparent à tour de rôle des molécules de K^2SO^4, arrivant à leur rencontre, et agissent en raison de leurs masses, autrement dit en raison de la probabilité de se trouver

sur le passage de K^2SO^4. Il serait puéril de chercher à établir des coefficients numériques, donnant la mesure de l'affinité propre aux différents sels, tirés de l'analyse de l'état transitoire des précipités; parmi les précipités à composition continuellement variable, il ne s'en trouve pas un auquel on pourrait donner la préférence pour en déduire une constante caractéristique de l'affinité. Partant, ni la règle primitive de Berthollet ni la règle modifiée par des corrections empiriques (coefficients d'affinité) ne se rattache d'une manière tant soit peu évidente à l'affinité chimique des corps.

La composition finale des précipités qu'on obtient au sein des mélanges dépend uniquement (dans un des types de transformation examinés) de l'abaissement maximum du potentiel chimique, que comportent les conditions données de température et de concentration des dissolutions; la stabilité est atteinte par le plus grand travail possible des forces chimiques. Est-ce à dire que l'affinité *élective* des corps mis en présence est alors satisfaite? Il nous paraît que la loi du travail maximum n'est qu'un cas particulier de la grande loi mécanique d'après laquelle les systèmes matériels arrivent à leurs étapes successives de stabilité; mais alors elle ne donnerait aucune indication sur l'affinité propre, qui continuerait à nous être complètement inconnue.

Le second type examiné d'équilibre final, où nous rencontrons la conservation d'un système à cinq sels, est évidemment le moins étudié; mais il n'en est pas moins clair que nous ne pouvons en tirer des coefficients d'affinité, par suite du caractère transitoire d'une phase de la précipitation. Il est vrai que nous sommes là en présence de transformations incomplètes, qui sont loin de pouvoir être réduites, dans tous les cas observés, à une action combinée d'un abaissement maximum du potentiel chimique et du phénomène de la dissociation. Mais le principe du

travail maximum étant le seul qui puisse nous guider dans l'analyse de phénomènes aussi compliqués, il nous est réservé de rechercher les lois de ces partages et leurs interprétations, en partant de ce principe et en démontrant son application par des expériences conduites méthodiquement.

ACTION DU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR DIVERSES BENZINES MÉTHYLÉES.

PAR MM. FRIEDEL ET CRAFTS.

Ayant reconnu que dans l'action du chlorure de méthylène sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, il se produit, en même temps que du ditolylméthane, du diméthylanthracène en proportion très notable, nous avons étudié cette action en variant les hydrocarbures employés, avec la pensée de trouver ainsi, à la fois l'explication de la réaction, et un moyen de préparer les anthracènes substitués supérieurs, qui ne sont pas encore connus.

Benzine. — On prend 90^{gr} de chlorure de méthylène bouillant entre 40° et 45°, 250^{gr} de benzine et 47^{gr} de chlorure d'aluminium. La benzine était pure et cristallisable; à la distillation fractionnée dans un appareil Le Bel-Henninger, il a été impossible d'en séparer un carbure bouillant plus haut. On chauffe très légèrement, dans un appareil à reflux, disposé de manière à permettre de recueillir dans l'eau l'acide chlorhydrique dégagé et le chlorure de méthylène qu'il entraîne avec lui. La réaction commence immédiatement et il faut refroidir pour qu'elle ne devienne pas trop vive, puis chauffer de nouveau quand elle se ralentit. Quand elle paraît s'arrêter, on

ajoute encore 10^{gr} de chlorure d'aluminium et l'on continue à chauffer.

Dans la fiole renfermant de l'eau, il s'est condensé, en même temps que l'acide chlorhydrique produit, 34^{gr} de chlorure de méthylène. Il n'en est donc entré en réaction que 66^{gr}.

Après avoir traité par l'eau le produit brut et avoir fractionné soigneusement par distillation, on a isolé une certaine quantité de toluène, bouillant vers 110°, dont on a constaté la nature en le transformant en chlorure de benzyle; puis 30^{gr} de diphénylméthane pur bouillant de 260° à 265° et fondant à 25°; puis enfin une notable proportion d'un hydrocarbure en lamelles verdâtres, qui, cristallisé dans la benzine et une deuxième fois dans un mélange de benzine et d'alcool, fond à 213°-215°. C'est de l'anthracène. Oxydé par son poids d'acide chromique en solution dans l'acide acétique cristallisable, il donne de l'anthraquinone, fondant à 286°,5. Elle est sans doute plus pure que l'anthraquinone préparée avec l'anthracène du commerce; celle-ci fondait dans les mêmes conditions à 279°,5.

On peut être étonné, au premier abord, de trouver de l'anthracène au lieu de l'hydrure d'anthracène, qui devrait se produire régulièrement par l'action de 2^{mol} de chlorure de méthylène sur 2^{mol} de benzine avec élimination de 4^{mol} d'acide chlorhydrique.

Mais sa production s'explique par la formation simultanée de toluène. En effet, l'hydrure d'anthracène en présence du chlorure d'aluminium exerce une action réductrice sur le chlorure de méthylène. Ce dernier est ramené à l'état de chlorure de méthyle, qui ne peut pas être retrouvé tel quel, mais qui réagit naturellement en présence du chlorure d'aluminium sur la benzine en excès et fournit du toluène.

Nous avons constaté que la réduction du chlorure de

méthylène ne va pas jusqu'au terme ultime, le méthane; il ne se dégage dans la réaction aucun gaz autre que l'acide chlorhydrique.

L'ensemble des transformations peut être exprimé, en laissant de côté le chlorure d'aluminium qui se retrouve sans perte ni changement à la fin de l'opération, par les équations suivantes :

(1) $$CH^2Cl^2 + 2C^6H^6 = \underbrace{(C^6H^5)^2CH^2}_{\text{Diphényl-méthane.}} + 2HCl,$$

(2) $$2CH^2Cl^2 + 2C^6H^6 = \underbrace{C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2 \diagup\end{matrix}C^6H^4}_{\text{Hydrure d'anthracène.}} + 4HCl,$$

(3) $$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2 \diagup\end{matrix}C^6H^4 + 2CH^2Cl^2 = \underbrace{C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}C^6H^4}_{\text{Anthracène.}} + 2HCl + 2CH^3Cl,$$

(4) $$CH^3Cl + C^6H^6 = C^6H^5CH^3 + HCl.$$

Les proportions relatives de diphénylméthane et d'anthracène formées dépendent de celles de la benzine et du chlorure de méthylène. Il est facile de comprendre que plus la quantité de benzine est grande, par rapport au chlorure de méthylène, plus on obtient de diphénylméthane et moins d'anthracène. Dans plusieurs des réactions décrites plus bas, qui ont fourni les anthracènes méthylés, on n'a obtenu qu'une très petite proportion de l'hydrocarbure homologue du diphénylméthane.

Toluène. — Une réaction tout à fait analogue se produit facilement avec le toluène. C'est même la première que nous ayons réalisée, et, si nous l'indiquons en deuxième ligne seulement, c'est pour suivre l'ordre de complication des hydrocarbures formés.

On mélange 90^{gr} de chlorure de méthylène, 250^{gr} de toluène pur et bouillant de 110°-111°, et 35^{gr} de chlorure

d'aluminium ; on chauffe très doucement dans un appareil à reflux, en ayant soin de condenser l'acide chlorhydrique dégagé dans un vase rempli d'eau et refroidi extérieurement avec de l'eau, ce qui permet de recueillir le chlorure de méthylène entraîné. L'appareil est disposé de manière à empêcher les absorptions : tantôt on l'a terminé par un tube muni d'un renflement, dans lequel l'eau ne peut s'élever que d'une petite quantité; tantôt on a disposé, sur le trajet du tube abducteur, qui est assez long et a une hauteur de $0^m,60$ ou $0^m,70$, un petit tube à deux boules dans lequel se trouve une goutte de mercure, faisant fonction de soupape et laissant rentrer l'air dès que l'eau monte par aspiration dans le tube.

La réaction s'étant ralentie, on ajoute encore, à deux reprises, chaque fois 12^{gr} de chlorure d'aluminium.

On recueille 17^{gr} de chlorure de méthylène, et l'on trouve que l'eau a condensé 63^{gr} d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire exactement ce que peuvent donner les 73^{gr} de chlorure de méthylène réellement employés.

Après le traitement habituel et quelques distillations fractionnées, on a isolé du toluène en excès : une certaine quantité de xylène bouillant de 130° à 150°, du ditolylméthane bouillant de 280° à 290°, et un hydrocarbure solide, cristallisant dans la benzine en écailles d'un jaune verdâtre, donnant avec l'acide picrique une combinaison en aiguilles avec coloration rouge du liquide qui les baigne. Il se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en un beau jaune. Il fond à 231°-232° et fournit avec l'acide chromique en solution acétique une quinone qui fond vers 160°. Cette quinone se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration orange, comme celle qui provient du diméthylanthracène produit dans l'action du chlorure de benzyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium [1].

---

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 482.

Ce dernier diméthylanthracène fond à 225°-227° et donne une quinone fondant à 165°. Ces données ne s'écartent pas assez de celles indiquées plus haut pour que l'identité entre les deux ne soit pas probable. Ils se rapprochent aussi du diméthylanthracène extrait du goudron de houille, qui fond à 224°-225°. Par contre, ils paraissent différents de celui que M. Van Dorp a produit en chauffant le chlorure de xylyle avec de l'eau à 210°-220° et faisant passer le produit sur de la ponce chauffée au rouge; celui-ci fond à 200°, ne se combine pas avec l'acide picrique et donne une quinone fondant à 153°.

On a oxydé par une ébullition prolongée avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, 5^{gr} du xylène obtenu, et l'on a séparé les acides solides formés, en les faisant bouillir avec de l'eau. L'un est insoluble dans l'eau et volatil sans fusion préalable : c'est donc l'*acide téréphtalique*. On en a obtenu $1^{gr},19$. L'autre est soluble, quoique difficilement, et fond avant de se sublimer : c'est donc l'*acide isophtalique*. On en a eu $0^{gr},25$. Le xylène renfermait par conséquent du paraxylène et du métaxylène, et la différence du poids des acides isolés avec le poids théorique correspondant au xylène employé montre qu'il pouvait renfermer une notable portion d'orthoxylène, lequel s'oxyde totalement dans ces conditions, comme on sait.

Métaxylène. — On mélange 40^{gr} de chlorure de méthylène avec 62^{gr} de métaxylène, et l'on ajoute une dizaine de grammes de chlorure d'aluminium. On opère comme il a été dit plus haut. On recueille 15^{gr} de chlorure de méthylène entraîné et 17^{gr} d'acide chlorhydrique. Pour la quantité de chlorure de méthylène réellement employée, il faudrait 21^{gr} d'acide chlorhydrique.

Dans une autre opération, on a employé 100^{gr} de métaxylène, 83^{gr} de chlorure de méthylène, c'est-à-dire molécules égales, et 32^{gr} de chlorure d'aluminium ajouté en plusieurs fois. On a recueilli 23^{gr} de chlorure de méthy-

lène entraîné et 19gr d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire un peu moins de la moitié de ce qui aurait dû se dégager. A la distillation, on recueille encore un peu de chlorure de méthylène.

Dans une dernière opération, on a eu 19gr HCl, au lieu de 25gr. Il n'y a pas avantage à pousser la réaction trop loin, car on obtient alors des matières qui bouillent au-dessus des méthylanthracènes, qui sont incristallisables, et deviennent vitreuses par le refroidissement.

On isole par distillation une certaine quantité de carbures liquides, puis, à une température plus élevée, un carbure solide que l'on purifie par des cristallisations dans la benzine. Ce dernier donne avec l'acide picrique de petits groupes étoilés d'un rouge foncé, et, avec le réactif de Fritzsche, de fines aiguilles vertes.

D'après son mode de formation, ce corps doit être un tétraméthylanthracène $C^{14}H^{6}(CH^{3})^{4}$. Il fond à 162°-163°.

Il a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,1496
	Acide carbonique	0,1025
	Eau	0,107
II.	Matière	0,1904
	Acide carbonique	0,6465
	Eau	0,139
III.	Matière	0,1968
	Acide carbonique	0,663
	Eau	0,1412

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie ($C^{18}H^{18}$).
C	91,60	92,60	91,88	92,30
H	7,94	8,10	8,02	7,70

L'hydrocarbure se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en jaune.

On oxyde une portion de ce tétraméthylanthracène, en solution dans l'acide acétique cristallisable, par son poids d'acide chromique, en chauffant doucement. Le produit

obtenu, cristallisé une fois dans l'alcool, fond à 204°. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, il se présente en petits prismes d'un blanc jaunâtre, fondant à 206°.

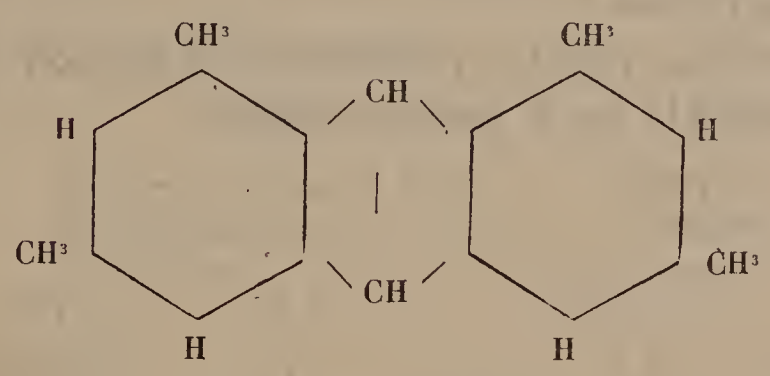
Les analyses ont donné :

		gr
I.	Matière	0,2336
	Acide carbonique	0,686
	Eau	0,1416
II.	Matière	0,2293
	Acide carbonique	0,6846
	Eau	0,1636
III.	Matière	0,1391
	Acide carbonique	0,416
	Eau	0,085

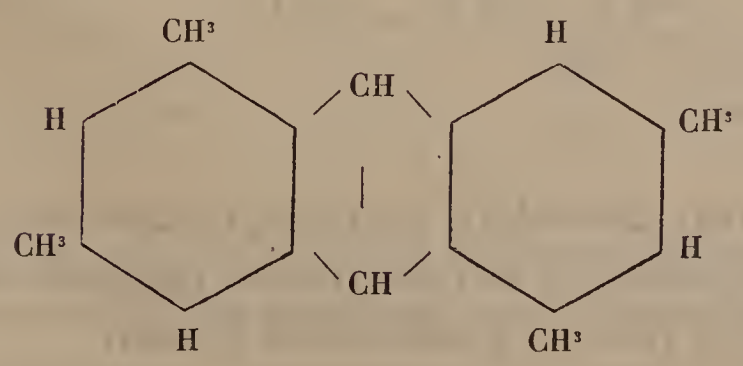
ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie ($C^{18}H^{16}O^{2}$).
C	80,09	81,50	81,52	81,81
H	6,72	7,93	6,75	6,06

D'après son mode de formation, ce tétraméthylanthracène doit avoir une constitution exprimée par l'une ou l'autre des deux formules :



et



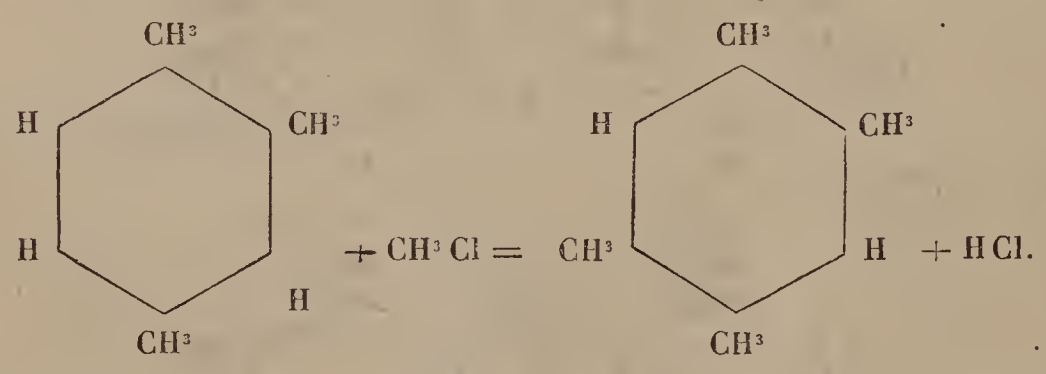
Pseudocumène. — On a employé 100gr de pseudocumène, 150gr de chlorure de méthylène et 38gr de chlorure d'aluminium ajouté par portions successives. La réaction qui semble d'abord vive s'arrête assez rapidement et a besoin d'être entretenue en chauffant.

Quand on arrête, il s'est condensé 22gr d'acide chlorhydrique, et l'on a retrouvé 60gr de chlorure de méthylène auquel viennent s'ajouter 20 autres grammes obtenus en distillant le produit avec l'eau.

Lorsqu'on distille avec l'eau pour enlever le pseudocumène non transformé, on voit, après celui-ci, passer un corps blanc qui se solidifie dans le réfrigérant ; il est facile à reconnaître pour du durol. Il donne avec l'acide picrique la combinaison jaune qui caractérise le durol et, après une compression prolongée dans des doubles de papier joseph et une cristallisation dans l'alcool, il fond à 81° et bout à 200°.

La quantité qu'on en obtient est assez considérable pour que l'on soit obligé de laisser le réfrigérant s'échauffer, afin que le durol ne le bouche pas. On le recueille avec le pseudocumène et l'on sépare ces hydrocarbures par distillation fractionnée.

Sa formation résulte évidemment de l'action du chlorure de méthyle sur le pseudocumène :



Le chlorure de méthyle provient, comme dans les réactions précédentes, de la réduction du chlorure de méthylène par les hydrures d'anthracène formés.

Les portions non volatiles dans la vapeur d'eau ont été distillées avec un thermomètre à mercure sous pression, de Baudin, instrument extrêmement commode pour de telles opérations. Les parties passant entre 400° et 420° se solidifient et sont reprises par l'éther de pétrole chaud. Par de nombreuses cristallisations fractionnées dans ce dissolvant, dans la benzine et dans le chloroforme, on arrive à le séparer en trois portions, fondant l'une vers 165°, la deuxième vers 220°, la troisième vers 290°. Cette dernière est à peu près insoluble dans l'éther de pétrole et soluble dans le chloroforme à chaud, peu soluble à froid.

La première paraît être identique avec le tétraméthylanthracène obtenu au moyen du métaxylène.

L'hydrocarbure qui la constitue n'en diffère que par la couleur plus brune de la combinaison picrique, celle du tétraméthylanthracène préparé avec le métaxylène étant plus rouge; mais cette coloration peut s'expliquer par la présence d'un peu d'hexaméthylanthracène. Il donne avec le réactif de Fritzsche les mêmes fines aiguilles vertes.

On peut expliquer sa formation par l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures complexes. Il est peu abondant et dans quelques préparations disparaît presque.

Il a donné à l'analyse :

	gr
Matière (fondant à 163°).....	0,2342
Acide carbonique	0,7822
Eau.....	0,1742

ou en centièmes

	I.	Théorie. $C^{18}H^{18}$.	Théorie. $C^{19}H^{20}$.
C.	91,08	92,3	91,9
H.....	8,26	7,7	8,1

Comme on voit, ces nombres le rapprocheraient plutôt d'un pentaméthylanthracène que d'un tétraméthylanthracène; néanmoins, le point de fusion et les autres carac-

tères nous portent à identifier le carbure du pseudocumène avec celui du métaxylène.

On a pris sa densité de vapeur dans la vapeur de soufre par le procédé de M. V. Meyer, et l'on a trouvé D = 8,19

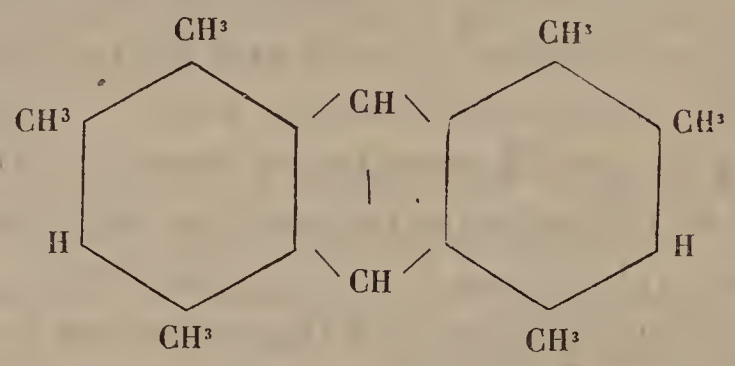
	D.
$C^{18}H^{18}$ exige.....	8,10
$C^{19}H^{20}$ »	9, 0

Matière employée : $0^{gr},100$.

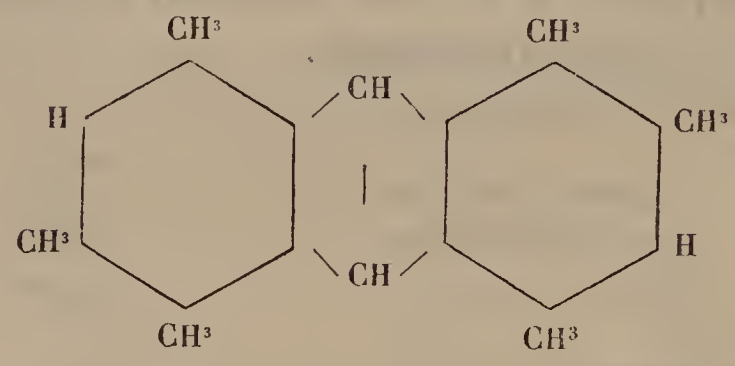
Air : $10^{cc},0$ à 15° et à $762^{mm},3$ (température du baromètre 16°).

La volatilisation a été assez lente.

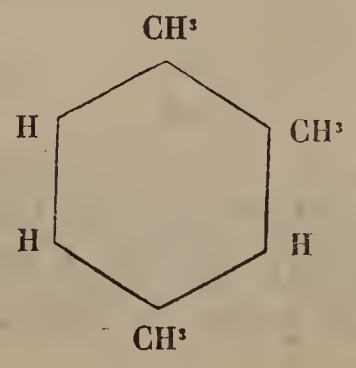
La deuxième portion est formée par un hexaméthylanthracène auquel on peut attribuer l'une ou l'autre des formules de constitution



et



en raison de sa formation en partant du pseudocumène



Il a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière (fondant à 217°).....	0,2248
	Acide carbonique.....	0,7503
	Eau.....	0,1712
II.	Matière (fondant à 220°).....	0,2484
	Acide carbonique.....	0,8322
	Eau.....	0,1879
III.	Matière (fondant de 215° à 220°)..	0,2557
	Acide carbonique.....	0,8569
	Eau.....	0,1986

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie ($C^{20}H^{22}$).
C.....	91,02	91,36	91,49	91,60
H.....	8,46	8,40	8,63	8,39

On n'a pas réussi à prendre la densité de sa vapeur dans la vapeur de soufre; l'hydrocarbure ne s'est pas volatilisé.

La solution alcoolique d'hexaméthylanthracène précipite en brun noir par l'addition d'une solution alcoolique d'acide picrique. Le précipité séché se présente en aiguilles mordorées brun foncé fondant à 203° environ. Décomposé par l'ammoniaque aqueuse, il a laissé une quantité d'hydrocarbure correspondant à peu près à la combinaison molécule à molécule

$$C^{20}H^{22} + C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}OH.$$

Pour ce composé, comme pour d'autres analogues, il est difficile de l'obtenir avec une composition constante.

L'acide sulfurique dissout l'hexaméthylanthracène en se colorant en un beau rouge, qui devient brun au bout d'un certain temps, puis blanchâtre, quand l'acide sulfurique a attiré assez d'humidité. Si l'on décante l'acide hydraté

et que l'on ajoute de l'acide frais, on retrouve la couleur rouge primitive.

L'hydrocarbure le moins soluble fondant à 290° semblait pouvoir être un hepta ou un octométhylanthracène, qui se serait produit soit par l'action du chlorure de méthyle en présence du chlorure d'aluminium sur l'hexaméthylanthracène déjà formé, soit par la production, en même temps que le durol, d'une certaine quantité de son isomère dans lequel deux hydrogènes voisins benzéniques subsistent et qui pourrait alors fournir un dérivé anthracénique octométhylé.

Mais ce corps, au lieu d'être, comme cela devrait être, s'il était un dérivé plus méthylé de l'anthracène, moins riche en carbone que les carbures précédents, l'est au contraire davantage.

Sa composition s'accorde avec la formule $C^{18}H^{18}$, ainsi que le prouvent les analyses citées plus bas. Cette formule n'a pu être contrôlée par la densité de vapeur, le corps n'étant pas assez volatil dans la vapeur de soufre. Nous n'avons trouvé pour elle qu'une vérification : c'est celle fournie par la formation d'un dérivé bibromé, qui résulte de l'action du brome sur le carbure et dont la composition répond aux symboles $C^{18}H^{16}Br^2$ ou $C^{18}H^{14}Br^2$. Malgré cette coïncidence, nous n'osons nous prononcer définitivement sur la formule brute de cet hydrocarbure, encore moins sur sa constitution.

Il a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière (fondant à 290°)	0,150
	Acide carbonique	0,506
	Eau	0,100
II.	Matière (purifiée)	0,2762
	Acide carbonique	0,9329
	Eau	0,1946
III.	Matière	0,1980
	Acide carbonique	0,6688
	Eau	0,1418

ou en centièmes :

		I.	II.	Théorie. $C^{18}H^{18}$.	Théorie. $C^{18}H^{16}$.
C.....	92, 0	92,11	92,12	92,36	93,10
H.....	7,40	7,82	7,92	7,70	6,89

Cet hydrocarbure ne donne pas de combinaison picrique caractéristique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en jaune orangé.

L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique, à chaud et en ajoutant de l'acide chromique jusqu'à ce que la couleur brune du liquide persiste, le transforme en un composé cristallisant en aiguilles blanches ou jaunâtres dans l'acide acétique cristallisable, très peu solubles dans l'alcool. Il fond à 325° et se sublime dans le tube à une température plus élevée, sans laisser de résidu et sans noircir.

Ce corps a donné à l'analyse :

	gr.
Matière	0,1562
Acide carbonique.....	0,465
Eau.....	0,0883

ou en centièmes

		Théorie. $C^{18}H^{16}O^{2}$.	Théorie. $C^{18}H^{14}O^{2}$.
C.....	81,19	81,81	82,44
H.....	6,27	6,06	5,34

La formule résultant des analyses de l'hydrocarbure paraît être $C^{18}H^{18}$. Celle de la quinone y correspond et es $C^{18}H^{16}O^{2}$.

On a cherché à vérifier la formule de l'hydrocarbure en en préparant un dérivé bromé. On a dissous une certaine quantité de l'hydrocarbure dans le sulfure de

carbone et l'on a ajouté du brome goutte à goutte. La décoloration est instantanée et bientôt il se dégage de l'acide bromhydrique. La liqueur commence à se colorer lorsque l'on a ajouté à peu près la quantité de brome nécessaire pour former le corps $C^{18}H^{16}Br^2$. Après évaporation du sulfure de carbone, on retrouve à peu près la proportion de produit correspondant à cette transformation.

Le corps obtenu n'est d'ailleurs pas un composé unique; en le reprenant par l'alcool, on l'a séparé en une portion plus soluble fondant vers 175°, qui a donné à l'analyse

I. Matière employée.....	$0^{gr},1092$
Bromure d'argent.....	$0^{gr},0768$

et une autre portion moins soluble cristallisant en lamelles fusibles à 265° environ, qui a donné à l'analyse :

II. Matière employée	$0^{gr},1005$
Bromure d'argent.....	$0^{gr},0949$

ou en centièmes

	I.	Théorie $C^{18}H^{15}Br$.	II.	Théorie. $C^{18}H^{14}Br^2$.	Théorie. $C^{18}H^{16}Br^2$
Br.....	29,8	25,5	40,19	41,23	40,81

On voit que le premier produit paraît être le corps monobromé mélangé de corps bibromé et que la composition du second se rapproche de celle du corps bibromé, ce qui rend très probable la formule en C^{18} sans permettre de trancher entre $C^{18}H^{18}$ et $C^{18}H^{16}$.

La formule la plus probable pour l'hydrocarbure fondant à 290° est, d'après ce qui vient d'être exposé, $C^{18}H^{18}$; ce serait donc un isomère du tétraméthylanthracène. Ses caractères l'éloignent cependant beaucoup de ce dernier composé, ainsi que des autres méthylanthracènes, et donnent lieu de croire qu'il appartient à une série toute diffé-

rente. La question ne pourra être résolue que par une étude faite sur une quantité de matière beaucoup plus grande que celle dont nous disposons.

La même raison nous a arrêtés dans l'étude des méthylanthracènes que nous aurions désiré pousser plus loin et qui ne manquerait pas d'intérêt.

Pour le moment nous n'avons fait que donner, dans la réaction du chlorure de méthylène sur diverses méthylbenzines, un procédé général pour la préparation de certains anthracènes méthylés qui n'avaient pas encore été obtenus.

CHALEUR DE FORMATION DES SULFITE ET BISULFITE D'AMMONIAQUE;

PAR M. R. DE FORCRAND.

J'ai entrepris l'étude thermique des sulfite et bisulfite d'ammoniaque, en suivant la méthode indiquée par M. Berthelot dans son Mémoire sur les sulfites de potasse, et que j'avais appliquée plus tard aux sulfites de soude (1).

I. — *Chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par l'ammoniaque.*

J'ai trouvé, entre 8° et 10°,

$$S^2O^4(64^{gr} \text{ dans } 4^{lit}) + 2AzH^4O(1^{éq} = 26^{gr} = 2^{lit}) \ldots\ldots \quad +12^{Cal},70 \times 2$$

$$S^2O^4(64^{gr} \text{ dans } 4^{lit}) + AzH^4O(1^{éq} = 26^{gr} = 2^{lit}) \ldots\ldots \quad +14^{Cal},78$$

ce qui donne, pour le second équivalent d'ammoniaque

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, (6), t. I, p. 73, et t. III, p. 242.

agissant sur le bisulfite dissous formé à l'instant même,

$$S^2O^4, AzH^4O(1^{éq} = 6^{lit}) + AzH^4O(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots \quad +10^{Cal},62$$

Un excès d'ammoniaque dégage très peu de chaleur

$$AzH^4O, SO^2(1^{éq} = 4^{lit}) + AzH^4O(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots \quad +0^{Cal},23$$

comme il arrive pour les sels correspondants de potasse et de soude. Cet excès de base ne produit pas un composé basique, mais donne seulement plus de stabilité au sulfite neutre déjà formé.

Comme vérification, j'ai fait agir sur $1^{éq}$ de sulfite neutre formé à l'instant même, d'abord $1^{éq}$ d'acide sulfureux, puis $1^{éq}$ d'ammoniaque, pour revenir au système final de $2^{éq}$ de sulfite neutre dissous. J'ai trouvé

$$AzH^4O, SO^2 \text{ diss.} + SO^2 \text{ diss} \ldots\ldots \quad +2^{Cal},08$$
$$AzH^4O, S^2O^4 \text{ diss.} + AzH^4O^2 \text{ diss} \ldots \quad +10^{Cal},37$$

la somme $+10^{Cal},37 + 2^{Cal},08 = +12^{Cal},45$, nombre très voisin de $+12^{Cal},70$.

Dans ces déterminations, les solutions d'acide sulfureux étaient préparées avec de l'eau bouillie saturée d'azote, et titrées par l'iode et par l'alcalimétrie. Ces deux procédés de titrage ont donné des résultats concordants toutes les fois que les liqueurs étaient employées peu de temps après leur préparation (quelques heures). Le titrage alcalimétrique se faisait au moyen d'une liqueur alcaline de baryte et d'acide sulfurique titré, en prenant pour indicateur la phénol-phtaléine. Si l'on emploie le tournesol, le virage n'est pas net, et l'acide paraît plus faible environ d'un tiers. La liqueur alcaline de potasse ou de soude doit aussi être rejetée, car elle entraîne des erreurs analogues [1].

---

[1] Ces faits ont été confirmés et beaucoup précisés par M. Blarez dans un Mémoire inséré aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. CIII, p. 69).

Dans plusieurs expériences, j'ai dissous dans l'eau bouillie l'acide sulfureux liquide pesé dans une ampoule de verre que l'on brisait sous l'eau. Ce procédé de pesée directe fournissait un contrôle aux autres méthodes de titrage.

II. — *Sulfite neutre d'ammoniaque.*

On obtient ce composé en saturant presque jusqu'à neutralisation une dissolution très concentrée d'ammoniaque pure par l'acide sulfureux, et laissant refroidir la liqueur lorsqu'elle est encore légèrement alcaline. Il se dépose des cristaux incolores, volumineux, de sulfite neutre hydraté AzH^4O, SO^2, HO.

On peut aussi le préparer en saturant, jusqu'à refus, par l'acide sulfureux, une dissolution très concentrée d'ammoniaque. On ajoute ensuite à la liqueur une quantité d'ammoniaque égale à celle qu'elle contient. Des cristaux se déposent immédiatement; d'autres se forment par l'évaporation lente du liquide dans une atmosphère d'azote, en présence d'acide sulfurique concentré.

Ce sel a été décrit par Muspratt et par Marignac. Les cristaux ne peuvent être séparés de l'eau mère qu'en les étalant sur des fragments du papier poreux, sous des cloches rodées remplies d'azote, à l'abri de l'air extérieur. Tout autre procédé les expose à l'action oxydante de l'air qui les transforme en partie en sulfate. En présence de cette difficulté, j'ai cherché seulement à absorber l'eau retenue à la surface des cristaux, et j'ai admis qu'un peu d'eau restait interposée.

L'analyse a donné

AzH^4O... 37,50 pour 100 et SO^2... 45,78

en dosant l'ammoniaque par déplacement au moyen de la chaux à l'ébullition et titrage alcalimétrique, et l'acide sulfureux par la liqueur d'iode.

La formule AzH^4O, SO^2, HO exige

38,81 et 47,76

et la formule $AzH^4O, SO^2, HO + \frac{1}{3} HO$

37,14 et 45,71.

J'ai tenu compte, dans les calculs, de cette petite quantité d'eau retenue mécaniquement par les cristaux.

La chaleur de dissolution de ce corps a été trouvée de $-2^{Cal},64$ et $-2^{Cal},72$ dans deux expériences, entre 8 et 10°. La moyenne est $-2^{Cal},68$ pour $1^{éq}$ de sel dans 4^{lit} (ou 1 partie dans 60 parties d'eau).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, les cristaux de sulfate neutre d'ammoniaque, dans un courant d'hydrogène sec, à 130°-140°, ce composé perd presque complètement son eau de cristallisation.

J'ai trouvé, pour la composition de ce corps desséché :

	Calculé pour AzH^4O, SO^2.	Trouvé.
AzH^4O	44,82	43,39
SO^2	55,17	52,18
	99,99	95,57

l'acide sulfureux étant dosé par la liqueur d'iode. Ce corps contient en outre environ 0,5 pour 100 du soufre à l'état de sulfate, et un peu d'eau. Les nombres obtenus correspondent à la formule

$$AzH^4O, SO^2 + \frac{1}{5} HO + \frac{1}{26} AzH^4O, SO^3.$$

On a tenu compte de ces impuretés dans les calculs. La chaleur de dissolution de ce corps a été trouvée de $-0^{Cal},77$ dans deux expériences, à $+8°$ ($1^{éq}$ dans 4^{lit} d'eau, ou 1 partie de sel dans 60 parties d'eau).

On en déduit

AzH^4O, SO^2 liq. + HO liq. = AzH^4O, SO^2, HO sol. + $1^{Cal},91$
AzH^4O, SO^2 sol. + HO sol. = AzH^4O, SO^2, HO sol. + $1^{Cal},195$

Connaissant la chaleur de formation de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, on peut calculer, au moyen des données précédentes, la chaleur de formation du sulfite neutre anhydre, de la manière suivante :

	Cal
S solide + O^2 gaz + Aq = SO^2 dissous.....	+ 38,75
Az gaz + H^4 gaz + O gaz + Aq = AzH^4O diss.....	+ 55,50
SO^2 diss. + AzH^4O diss.....	+ 12,70
Séparation du AzH^4O, SO^2 solide.....	+ 0,77

d'où

S sol. + O^3 gaz + H^4 gaz + Az gaz = AzH^4O,SO^2 sol.. + $107^{Cal},72$

On trouverait de la même manière :

S gaz + O^3 gaz + H^4 gaz + Az gaz = AzH^4O,SO^2 sol. + $109^{Cal},0$

et

SO^2 gaz + AzH^3 gaz + HO gaz = AzH^4O, SO^2 sol.... + $32^{Cal},4$

III. — *Bisulfite d'ammoniaque,* AzH^4O,S^2O^4 (*métasulfite*).

Ce composé se prépare en saturant, jusqu'à refus, par l'acide sulfureux, une dissolution très concentrée d'ammoniaque. Par refroidissement il se dépose des cristaux bien formés, transparents, qui dégagent à l'air de l'acide sulfureux en se transformant en partie en sulfate. Cette oxydation rend la préparation de ce corps à l'état de pureté assez difficile, les cristaux retenant de l'eau interposée, et s'oxydant notablement lorsqu'on cherche à les dessécher plus complètement. Pendant la saturation par l'acide sulfureux de la dissolution concentrée d'ammoniaque, on remarque qu'à partir du moment où la liqueur devient

acide, elle se colore peu à peu en jaune. Lorsqu'elle est saturée, sa couleur est pareille à celle d'une dissolution aqueuse saturée d'acide picrique. Ce phénomène est peut-être dû à la formation d'une petite quantité du bisulfite d'ammoniaque anhydre AzH^3, S^2O^4 (*pyrothionylaminsaures*) étudié par Döbereiner. On l'observe cependant aussi, mais à un degré moindre, dans la préparation des bisulfites de soude et de potasse.

L'analyse du produit abandonné pendant quelque temps sous une cloche sur des feuilles de papier poreux a donné les résultats suivants :

	Calculé pour		
	AzH^4O, S^2O^4.	$AzH^4O, S^2O^4 + \frac{1}{12} AzH^4O, SO^3 + \frac{2}{5} HO$.	Trouvé.
AzH^4O	28,89	28,42	28,28
SO^2 libre (par l'alcalimétrie).	35,55	32,29	32,49
SO^2 total (par l'iode) ...	71,11	64,58	64,53
S total (1)....	35,55	33,64	33,63

En tenant compte de la petite quantité d'eau et de sulfate d'ammoniaque qu'il retient, j'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution de ce composé, entre 8° et 10° — $3^{Cal},17$ pour $1^{éq}$ dans 6^{lit} (1 partie de sel dans 60 parties d'eau).

On en déduit la chaleur de formation à partir des éléments :

	Cal
S^2 sol. + O^4 gaz + Aq.....	+ 77,5
Az gaz + H^4 gaz + O gaz + Aq.....	+ 55,5
S^2O^4 diss. + AzH^4O diss.....	+ 14,8
Séparation du sel solide.....	+ 3,2

d'où

$$S^2 \text{sol.} + O^5 \text{gaz} + H^4 \text{gaz} + \text{Az gaz} = AzH^4O, S^2O^4 \text{ sol.} + 150^{Cal},0;$$

(1) SO^2 total et S sulfurique par le chlore et précipitation à l'état de BaO, SO^3.

à partir de S^2 gaz, on aurait, pour la même réaction $+152^{Cal},6$.

On obtiendrait de la même manière

$$S^2O^4 \text{ gaz} + AzH^3 \text{ gaz} + HO \text{ gaz} = AzH^4O, S^2O^4 \text{ sol.} \quad + 40^{Cal},0$$

et

$$SO^2 \text{ gaz} + AzH^4O, SO^2 \text{ sol.} = AzH^4O, S^2O^4 \text{ sol.} \quad + 7^{Cal},6$$

La dissolution du métasulfite faite à l'instant même, additionnée immédiatement de $1^{éq}$ d'ammoniaque, donne

$$AzH^4O, S^2O^4(1^{éq} = 6^{lit}) + AzH^4O(1^{éq} = 2^{lit}) = 2(AzH^4O, SO^2) \text{ diss} \quad + 10^{Cal},37.$$

Or, d'après les nombres obtenus plus haut, l'action de AzH^4O étendue sur le mélange de S^2O^4 et de AzH^4O dissous donne $+10^{Cal},62$. Les deux résultats concordent très sensiblement, ce qui montre que le métasulfite d'ammoniaque existe seul dans les dissolutions, et se forme immédiatement, à l'exclusion du bisulfite hydraté, comme il arrive pour le sel de soude. En fait, on n'a point signalé l'existence d'un bisulfite d'ammoniaque hydraté, tel que AzH^4O, HO, S^2O^4, et les dissolutions aqueuses du métasulfite AzH^4O, S^2O^4 évaporées à l'abri de l'oxygène de l'air laissent déposer des cristaux de métasulfite.

IV.

Il est difficile de calculer avec précision, au moyen de ces données, la quantité de chaleur produite par la fixation de l'oxygène sur le monosulfure et le bisulfure d'ammonium pour former le sulfite, sulfate et bisulfite, ces deux sulfures n'étant pas connus à l'état solide. On peut cependant obtenir des données assez exactes en partant des résultats obtenus par M. Sabatier [1]. On a en effet :

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 73 et suiv.

$Az\ gaz + H^4\ gaz + S^4\ sol. = AzH^4S^4\ sol$		$+ 34,53^{Cal}$
$Az\ gaz + H^4\ gaz + S^5\ sol. = AzH^4S^5\ sol$		$+ 34,73$
$Az\ gaz + H^4\ gaz + S^8\ sol. = AzH^4S^8\ sol$		$+ 34,83$

Quant au monosulfure, on ne le connaît qu'à l'état dissous

$$Az\ gaz + H^4\ gaz + S\ sol. + Aq = AzH^4S\ dissous\ ...\quad + 28^{Cal},40$$

mais on peut lui attribuer une chaleur de dissolution très voisine de celle des polysulfures ($-4^{Cal},1$, $-4^{Cal},2$, $-4^{Cal},3$), soit $-4^{Cal},0$. On obtient alors

$$Az\ gaz + H^4\ gaz + S\ sol. = AzH^4S\ sol.....\quad + 32^{Cal},40.$$

Enfin on peut prendre, pour la chaleur de formation du bisulfure AzH^4S^2, un nombre intermédiaire entre $+ 32,40$ et $+ 34,53$, soit

$$Az\ gaz + H^4\ gaz + S^2\ sol. = AzH^4S^2\ sol.....\quad + 33^{Cal},10.$$

En admettant ces nombres, on obtiendrait les deux séries suivantes :

Bisulfure AzH^4S^2.....	$+ 33,1^{Cal}$
Métasulfite $AzH^4S^2O^5$.....	$+ 150,0$

et

Monosulfure $Az^2H^8S^2$.....	$+ 64,8$
Sulfite $Az^2H^8S^2O^6$.....	$+ 215,4$
Sulfate $Az^2H^8S^2O^8$.....	$+ 282,2$

d'où l'on déduit

Pour O^5 fixé sur	AzH^4S^2...	$5 \times 23,4^{Cal}$	pour donner	$AzH^4S^2O^5$
» O^6 »	$Az^2H^8S^2$...	$6 \times 25,1$	»	$Az^2H^8S^2O^6$
» O^2 »	$Az^2H^8S^2O^6$.	$2 \times 33,2$	»	$Az^2H^8S^2O^8$

Des mesures analogues faites précédemment sur les sels de potasse et de soude correspondants avaient donné, pour les sels de potasse,

$$5 \times 26,3,\quad 6 \times 28,4,\quad 2 \times 34,8$$

et, pour les sels de soude,

$$5 \times 25,7, \quad 6 \times 28,8, \quad 2 \times 32,7.$$

Les coefficients ainsi obtenus dans les trois séries sont donc très voisins, et augmentent à peu près de la même manière avec le degré d'oxydation.

MODIFICATION DE LA MACHINE PNEUMATIQUE A MERCURE;

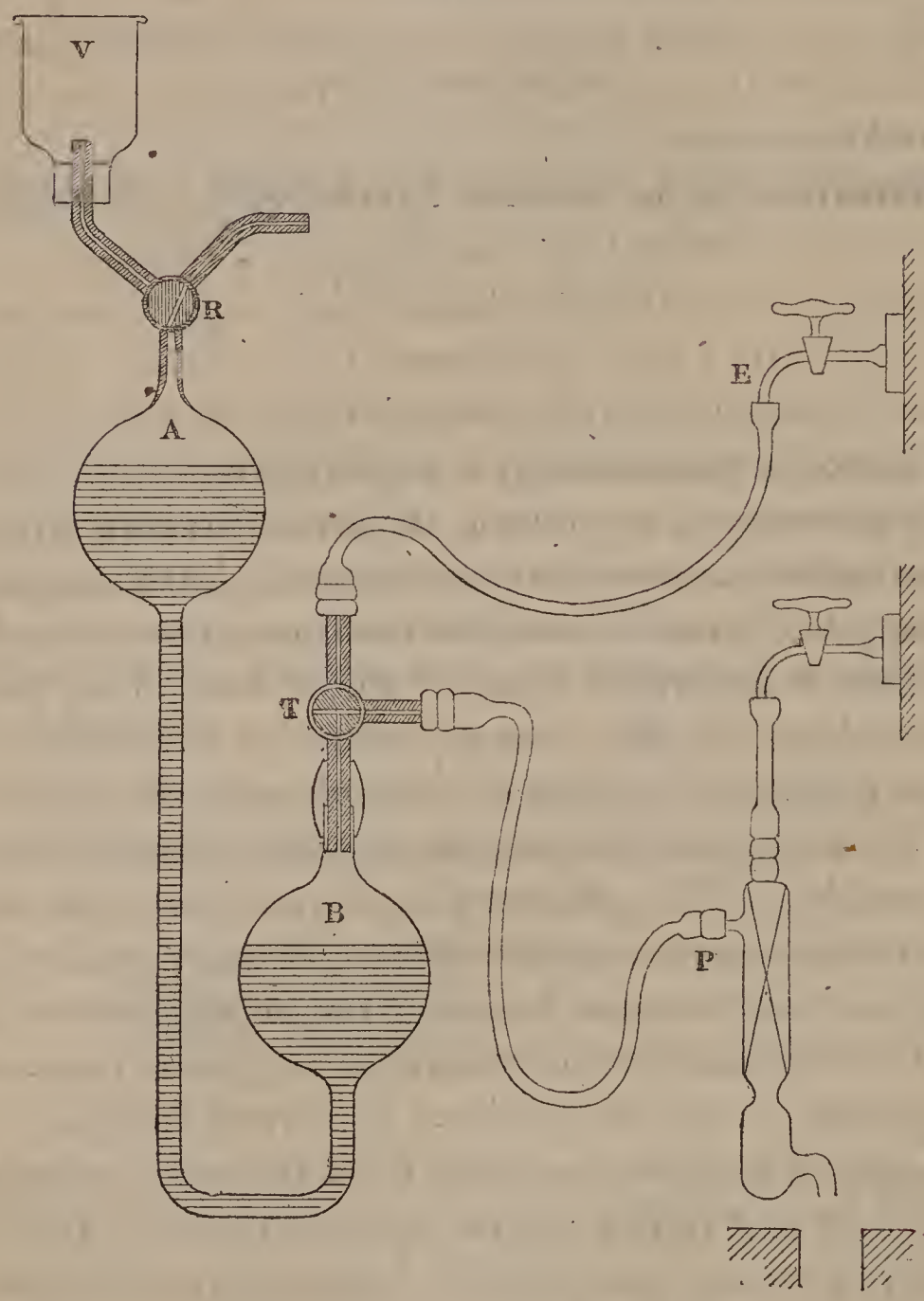
PAR M. A. JOANNIS.

La machine pneumatique à mercure, telle que la construit Alvergniat, se prête à un grand nombre d'expériences; elle peut servir, en particulier, à extraire des gaz d'un appareil pour les recueillir dans une éprouvette. J'ai cherché à la modifier, de façon à écarter les deux petits inconvénients qu'elle présente dans les recherches de grande précision, le tuyau de caoutchouc et le robinet à trois voies. Le tube de caoutchouc n'est pas absolument imperméable à l'air; d'autre part, le robinet à trois voies constitue un espace nuisible qui empêche la raréfaction de dépasser une certaine limite quand on emploie cet appareil comme machine pneumatique, ou qui est une cause d'impuretés si l'on s'en sert pour transvaser les gaz.

L'appareil modifié se compose de deux grosses ampoules en forme d'œuf reliées par un tube de verre de 15^{mm} de diamètre environ recourbé en U dans sa partie inférieure. La distance verticale de leurs centres est d'à peu près 30^{cm}. Le réservoir supérieur A, qui sert de chambre barométrique, se termine en haut par un robinet à une voie R qui ne rencontre pas l'axe du robinet; cette voie est dirigée suivant le côté d'un triangle équilatéral inscrit dans le

cercle section droite du robinet. Trois tubes faisant l'un avec l'autre un angle de 120° y aboutissent : l'un est le prolongement du réservoir supérieur, le deuxième sert à l'aspiration des gaz, le troisième à l'évacuation de ces gaz.

Fig. 1.



Il s'ouvre au fond d'un vase V formant une petite cuve à mercure. En tournant convenablement le robinet R, on peut faire communiquer ensemble deux quelconques de ces trois tubes; le réservoir inférieur B communique par

en haut au moyen d'un masticage avec un robinet à trois voies T. Par son intermédiaire, on peut mettre ce réservoir en communication soit avec une petite trompe à eau en verre P qui fait le vide au-dessus du mercure qui y est contenu, ce qui détermine l'abaissement du mercure dans le réservoir A, soit avec l'eau de la ville E, dont la pression fait remonter le mercure et refoule les gaz aspirés. C'est donc par un simple jeu de ce robinet à trois voies que l'appareil fonctionne.

On remarquera que dans cet appareil la petite trompe en verre aspire non de l'air, mais de l'eau. La trompe dont je me suis servi était faite cependant pour aspirer de l'air; malgré cela, elle a bien fonctionné. Il est probable qu'on pourrait la modifier avantageusement pour ce nouvel emploi, de façon à rendre son action plus rapide.

La suppression des mouvements alternatifs d'élévation et d'abaissement du réservoir inférieur simplifie beaucoup le support de l'appareil; ses dimensions sont très réduites. Celui dont je me sers n'a pas $0^m,60$ de haut et est très portatif; il marche avec une pression de 7^m d'eau. Il est avantageux, lorsqu'on dispose d'une pression d'eau plus forte, d'augmenter davantage la distance verticale des deux réservoirs; les opérations sont alors plus rapides. Avec le modèle que j'ai fait construire et une pression de 7^m, je faisais sensiblement le vide aussi rapidement qu'avec une machine ordinaire d'Alvergniat ayant même capacité de réservoir.

Cette machine ainsi modifiée risque moins à être confiée à des mains inexpérimentées : le mouvement du mercure étant réglé par un robinet, on peut l'arrêter instantanément; avec l'autre machine, lorsque le vide est presque fait, si, par maladresse, on élève trop rapidement le mercure, celui-ci peut venir frapper avec force le robinet à trois voies et le faire sauter, sans qu'on ait le temps, au moment où l'on s'aperçoit que le mercure monte trop ra-

pidement, de descendre assez vite le réservoir mobile pour éviter cet accident.

Au début, j'employais non de l'eau, mais de l'air pour faire monter et descendre le mercure ; mais la compressibilité de l'air rend l'opération plus longue qu'avec l'eau. Pour vérifier si dans la chambre barométrique le mercure était sec, après avoir fait manœuvrer l'appareil un certain nombre de fois en faisant agir chaque fois la pression de l'eau très vite, de façon à refouler le mercure très rapidement et à se placer ainsi dans de mauvaises conditions, j'ai aspiré dans l'appareil du gaz acide chlorhydrique qui n'a nullement produit de fumées dans l'intérieur de la chambre barométrique.

SUR LA FORMATION DE L'AMMONIAQUE DANS LA TERRE VÉGÉTALE SOUMISE A L'ACTION DE DIVERS RÉACTIFS ET SUR SON DOSAGE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

En poursuivant nos études sur la constitution de la terre végétale, nous nous sommes trouvés conduits incidemment à traiter une question très intéressante en soi, quoique accessoire au point de vue de nos recherches personnelles : nous voulons dire le dosage de l'ammoniaque dans la terre végétale. Cette question a été déjà examinée avec beaucoup de soin par Boussingault et par M. Schlœsing. Elle est plus difficile qu'on ne pourrait le croire à première vue : les méthodes ordinaires par lesquelles on dose l'ammoniaque en Chimie, en la déplaçant au moyen de la potasse, de la soude, de la chaux, ou de la magnésie, ne pouvant être appliquées ici sans de grandes réserves.

En effet, la terre ne renferme pas seulement de l'ammoniaque libre ou combinée, facile à déplacer par les alcalis : elle n'en renferme même, en général, que des traces excessivement faibles. Mais elle contient aussi des sels ammoniacaux insolubles, tels que le phosphate ammoniaco-magnésien et divers composés ammoniacaux dérivés des acides humiques; tous sels et composés dont la décomposition directe par les alcalis, par la magnésie spécialement, est lente et progressive, presque interminable à froid, et beaucoup plus difficile à réaliser, même à 100°, que celle des sels ammoniacaux ordinaires et solubles. Ce n'est pas tout : la terre renferme aussi des principes amidés très divers, les uns fort résistants aux alcalis, surtout à froid; les autres, au contraire, lentement altérables par la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, et même par l'eau

pure, altérables, disons-nous, à froid déjà, et plus encore à 100°. De telle sorte qu'il reste souvent incertain si l'ammoniaque obtenue avec le concours de ces réactifs dérive de sels ammoniacaux préexistants et lentement décomposables, ou bien de composés amidés facilement altérables. La distinction entre ces derniers amides et les sels ammoniacaux lentement décomposables, en particulier, est toujours incertaine.

Au lieu de recourir aux alcalis pour isoler l'ammoniaque, soit libre, soit préexistante sous forme saline, on a pensé à employer les acides, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Mais ici se présente une nouvelle difficulté. En effet, la régénération de l'ammoniaque aux dépens des amides ne se produit pas seulement par les alcalis, comme les chimistes l'ont observé de tout temps, et comme l'ont précisé les expériences de Boussingault, celles de M. Schlœsing et les nôtres propres; mais cette action régénératrice d'ammoniaque, les acides minéraux, même étendus, la produisent aussi, et nous l'établirons plus loin : leur emploi pour distinguer l'ammoniaque libre ou saline préexistante de celle qui dérive des amides donne lieu dès lors à des incertitudes du même ordre que l'emploi des alcalis.

La grande altérabilité de certains principes azotés ou amidés, contenus dans la terre végétale, est un fait d'une haute importance; car elle a pour effet de donner lieu au sein de la terre végétale, par le simple jeu des actions naturelles, à un dégagement continu d'ammoniaque : dégagement très lent et très faible sans doute, mais qui joue assurément un rôle essentiel dans le développement des végétaux.

C'est en cherchant à définir ce rôle et à examiner les conditions théoriques de son exercice que nous avons été conduits à exécuter une longue série de recherches, exposées dans les Mémoires suivants; recherches qui touchent

en même temps diverses questions générales de Mécanique chimique.

Voici la liste de nos travaux.

1. *Déplacement de l'ammoniaque par la magnésie.* — On montre dans ce Mémoire que le déplacement de l'ammoniaque dans certains sels par la magnésie est plus lent et plus difficile, surtout à froid, et même à 100°, que le déplacement de l'ammoniaque dans les mêmes sels par la potasse ou la soude. La présence de la magnésie ralentit même ce dernier, à moins que les alcalis solubles ne soient en dose très prépondérante.

Ces phénomènes trouvent leur explication dans la formation des composés ammoniaco-magnésiens. Observons cependant que ces composés, étant dissociés, n'opposent dès lors au déplacement de l'ammoniaque qu'une résistance incomplète. Il en est surtout ainsi si l'élimination progressive de l'ammoniaque modifie incessamment les conditions de l'équilibre qui tendrait à s'établir.

2. Nous avons été ainsi conduits à examiner de plus près les conditions de cet équilibre de dissociation et à définir les énergies qui y président, par la détermination des quantités de chaleur mises en jeu : tel est l'objet de nos *Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens.*

3. Le troisième Mémoire, intitulé : *Contributions à la décomposition des amides par l'eau et par les acides étendus,* se rapporte à la question générale du dosage de l'ammoniaque préexistante dans les sols. Par opposition aux expériences précédentes, qui établissaient la lenteur avec laquelle certains sels ammoniacaux se décomposent au contact de la magnésie, on montre dans le troisième Mémoire que les acides, les alcalis et même l'eau pure déterminent une décomposition progressive de certains amides, avec régénération d'ammoniaque.

On distinguera à cet égard les amides dérivés directe-

ment de l'union de l'ammoniaque avec les acides, corps susceptibles de régénérer aisément lesdits alcalis volatils, et les alcalamides, dérivés de l'union de ces mêmes acides avec des alcalis organiques non volatils. Ce n'est pas que certains de ces alcalamides soient moins altérables que les amides précédentes; mais ils ne manifestent pas d'ammoniaque, ou d'alcalis volatils, par leur décomposition. Il en est ainsi parce que les alcalis fixes qu'ils régénèrent résultent eux-mêmes de l'union de l'ammoniaque avec des corps non acides, tels que les alcools ou les aldéhydes, et ne régénèrent pas facilement l'ammoniaque elle-même sous l'influence des acides étendus ou des alcalis, soit à froid, soit à 100°.

De là plusieurs groupes d'amides, se comportant très différemment au point de vue qui nous occupe, à savoir :

Les amides, dérivés de l'union des acides avec l'ammoniaque, et la régénérant assez aisément;

Les amines, dérivées de l'union des alcools ou des aldéhydes avec l'ammoniaque, qu'elles régénèrent assez difficilement : à la vérité, les amines volatiles se comportent à peu près comme l'ammoniaque, au point de vue qui nous occupe; mais il en autrement des alcalis fixes ou peu volatils;

Enfin, les alcalamides, et surtout les dérivés de l'union des amines fixes avec les acides.

Ces distinctions sont fort importantes pour l'analyse chimique.

4. Le dégagement lent d'ammoniaque que manifeste la terre végétale a été souvent attribué au carbonate d'ammoniaque, soit préexistant, soit formé par la réaction du carbonate de chaux sur les sels ammoniacaux du sol, avec le concours de l'humidité. Pour prendre une idée plus exacte des principes qui peuvent régler de telles réactions, il nous a paru utile de soumettre à une étude spéciale le bicarbonate d'ammoniaque. Nous avons examiné

d'abord la *tension du bicarbonate d'ammoniaque sec.*

5. Puis nous avons étudié la *décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau,* laquelle présente des circonstances spéciales et caractéristiques.

6. De même, l'examen des conditions de décomposition du phosphate ammoniaco-magnésien par les alcalis et, plus généralement, du déplacement de l'ammoniaque par la magnésie, en présence des phosphates, composés présents dans toutes les terres végétales; cet examen, disons-nous, nous a engagés dans un travail considérable et qui a une valeur propre. Nous le résumerons dans deux Mémoires intitulés, l'un : *Recherches sur les phosphates,* et l'autre :

7. *Recherches sur le phosphate ammoniaco-magnésien.* — Nous y établissons l'existence de deux états moléculaires distincts : l'un amorphe et colloïdal, l'autre cristallisé pour les phosphates insolubles, tels que ceux de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, etc. L'existence de ces deux états, ainsi que celle de certains sels doubles cristallisés, produits dans la précipitation de ces mêmes phosphates, donnent lieu à des considérations fort importantes sur la constitution même des phosphates, et sur les conditions du déplacement de l'ammoniaque par la magnésie en présence des phosphates, objet initial de notre recherche.

8. Revenant alors à l'étude de la terre elle-même, dans un Mémoire intitulé : *Sur les principes azotés de la terre végétale,* nous avons étudié l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur elle, et montré comment cet acide y détermine une transformation progressive des composés azotés insolubles qu'elle renferme, transformation tout à fait analogue à celle des principes albuminoïdes. Un jour inattendu est jeté par là sur la nature jusqu'ici si obscure des principes constitutifs de la terre végétale et une voie de recherches toute nouvelle se trouve ouverte.

9. Nous avons enfin étudié d'une manière directe, et défini par des expériences précises, l'*émission de l'ammoniaque par la terre végétale*, sujet dont il n'est pas nécessaire de montrer l'intérêt.

Telle est la liste des Mémoires que nous allons publier dans le présent Recueil.

SUR LE DÉPLACEMENT DE L'AMMONIAQUE PAR LA MAGNÉSIE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Nous avons eu occasion de faire diverses observations sur le déplacement de l'ammoniaque, tant à froid qu'à chaud, par les alcalis, tels que la soude et les terres alcalines, la chaux, et spécialement la magnésie.

Ces expériences démontrent la difficulté et la lenteur du déplacement de l'ammoniaque dans les sels doubles; bien que ce déplacement ne soit pas, tant s'en faut, devenu absolument impraticable. Mais elles établissent que, dans des conditions données, la magnésie et, pour certains cas, la chaux, ne réussissent qu'avec bien de la peine à déplacer entièrement l'ammoniaque à froid. Cette difficulté existe même à 100°.

Elle existe surtout pour l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé; dans les chlorures doubles d'ammonium et de magnésium, quoique à un degré moindre; enfin dans le chlorhydrate d'ammoniaque, à un degré moindre encore.

Les sels qui ont subi une première action de la magnésie, soumis dans des conditions ménagées à l'action ultérieure de la soude étendue et bouillante, pendant une heure, persistent parfois à garder une portion notable de

leur ammoniaque. Cependant cette ammoniaque peut être éliminée à la longue, surtout dans des appareils où l'eau, condensée à des températures croissantes, finit par abandonner toute l'ammoniaque dissoute. L'élimination, dans tous les cas, a lieu entièrement et rapidement par l'action de la chaux sodée au rouge.

L'hydrate de chaux ne déplace à 100°, par une ébullition qui n'est pas extrêmement prolongée, qu'une portion de l'ammoniaque contenue dans le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé.

A froid l'action de la chaux se prolonge indéfiniment en présence de ce sel. Elle se prolonge aussi fort longtemps en présence des chlorures doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc, quoique ces sels doubles soient plus attaquables que le phosphate ammoniaco-magnésien. Ce phosphate d'ailleurs, dans son état colloïdal et récemment précipité, est plus altérable que dans l'état cristallisé.

La soude seule est tout à fait efficace pour déplacer l'ammoniaque à 100°, en présence des sels magnésiens, lorsqu'on l'emploie du premier coup. Toutefois elle n'y réussit, dans les conditions d'une distillation ordinaire, qu'au bout d'un temps plus long qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque pur. Si l'on opère à froid, dans des solutions diluées, son action est progressive et parfois presque interminable. Par exemple, le déplacement de l'ammoniaque n'était pas achevé à froid au bout de sept jours, et même de treize jours, avec le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé. Les chlorures doubles d'ammonium et de magnésium ou de zinc résistent un peu moins : dans un appareil ordinaire, ils n'avaient pas perdu toute leur ammoniaque, par l'action de la soude étendue, au bout de trois jours, contrairement à ce qui arrive au chlorhydrate d'ammoniaque. Ces sels doubles ont exigé ainsi une semaine à froid.

La soude, mêlée à l'avance avec la magnésie, agit à peu

près comme la soude pure sur les sels précédents. Mais, si l'on a fait agir d'abord la magnésie seule pendant quelque temps, ainsi qu'on l'a dit plus haut, la soude demeure ensuite peu efficace à compléter l'action, du moins dans un temps comparable à celui qui suffit avec les sels ammoniacaux simples. Cependant, par une ébullition suffisamment prolongée, on finit par en déplacer toute l'ammoniaque.

De tels faits sont tout à fait analogues à ceux que nous avons observés avec certains corps amidés et aussi avec certaines terres végétales, contenant à la fois des phosphates, des sels magnésiens et des composés humiques azotés.

Pour éviter tout malentendu, une remarque essentielle doit être faite ici.

En ce qui touche le chlorhydrate d'ammoniaque et les chlorures doubles traités par la magnésie, nous voulons parler d'une incapacité relative et non absolue; c'est-à-dire qui s'applique aux mêmes conditions de temps, de température et de volatilisation de l'eau, où la chaux et la soude opèrent un déplacement total. On peut, en effet, rendre ce déplacement complet à la longue, dans tous les cas, si l'on pousse beaucoup plus loin la distillation; ou bien, si l'on opère dans des conditions spéciales d'élimination de l'ammoniaque et de séparation entre cet alcali gazeux et l'eau : par exemple, à l'aide de condensations partielles et successives à des températures décroissantes, telles que celles qui ont lieu dans le serpentin ascendant de grand diamètre employé par M. Schlœsing. Mais le ralentissement du déplacement et la difficulté d'opérer une réaction complète avec la magnésie, surtout à froid et même à 100°, en présence du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé particulièrement, n'en sont pas moins faciles à constater. Nous ne savons même s'il est possible d'y parvenir à froid, dans un temps pratique, lorsqu'on traite par la magnésie le phosphate ammoniaco-magnésien

isolé préalablement et cristallisé. En tout cas, cette impuissance de la magnésie à éliminer les dernières portions d'ammoniaque est essentiellement comparative.

La théorie indique qu'elle ne saurait avoir rien d'absolu ; attendu qu'elle s'applique à des composés dissociés, dans lesquels l'ammoniaque conserve une certaine tension : il importe de ne point laisser place à quelque équivoque à cet égard. En raison de l'existence de cette tension, si faible qu'elle soit, il est facile de prévoir que l'élimination progressive de l'ammoniaque serait une question de temps, de température et de quantités relatives d'eau vaporisée.

Mais le fait lui-même de la résistance beaucoup plus grande des sels ammoniaco-magnésiens à la décomposition par la magnésie à 100°, et surtout à froid, n'en mérite pas moins d'être signalé, tant au point de vue de l'Analyse que de la Mécanique chimique.

Cette résistance s'explique par la formation de certains composés complexes, tels que les oxydes doubles d'ammonium et de magnésium, ou de zinc (ou de cuivre, etc.), les chlorures ammoniacaux de ces métaux, et les sels basiques dérivés de ces oxydes doubles : oxydes doubles, chlorures ammoniacaux et sels basiques formés parfois avec des dégagements de chaleur tels que les alcalis fixes seraient impuissants à les décomposer, si ces sels et oxydes doubles n'étaient à l'état d'équilibre et de dissociation partielle, en présence de l'eau. C'est cette dissociation, croissante avec la température, qui règle en définitive le partage des bases et, par suite, la tension en vertu de laquelle l'ammoniaque s'élimine plus ou moins rapidement.

On définira la chaleur propre de formation des sels formés par ces oxydes doubles dans un autre Mémoire ; mais on va se borner ici à exposer les faits relatifs à la durée et à la difficulté relative des déplacements.

Donnons le détail de nos expériences, en commençant par le phosphate ammoniaco-magnésien, qui fournit les résultats les plus caractérisés. Puis nous parlerons du chlorhydrate d'ammoniaque et des sels doubles qu'il forme avec les chlorures de magnésium et de zinc.

I. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce sel a été préparé par précipitation et lavages, jusqu'à ce qu'il prît l'apparence cristalline, puis il a été maintenu quelque temps à 100°; opération qui a eu pour résultat, prévu d'ailleurs, de lui faire perdre une partie de son eau et de son ammoniaque. Après l'avoir subie et dans l'état où nous l'avons mis en œuvre, il contenait seulement 7,6 d'azote. La dessiccation lui avait fait perdre un sixième environ de son ammoniaque (d'après analyse complète), c'est-à-dire la portion d'ammoniaque la plus facilement déplaçable; ce qui rendait les essais ultérieurs plus décisifs.

Les dosages qui vont suivre ont été opérés sur des poids de sel compris entre $0^{gr},500$ et $0^{gr},300$; mesurés chaque fois avec précision.

1. *Soude à chaud.*

On délaye le phosphate ammoniaco-magnésien précédent dans 1^{lit} d'eau distillée; on y ajoute 100^{cc} d'une solution de soude, contenant 5^{gr} à 6^{gr} d'alcali caustique (NaO).

Les liqueurs sont renfermées dans un ballon, dont le col est surmonté par une large pipette supérieure, suivie d'un tube en forme de Λ renversé, communiquant avec un serpentin refroidi; la pointe inférieure du serpentin affleure sous la solution titrée d'acide, destinée aux dosages.

On fait bouillir et l'on procède par distillation ména-

gée ; l'eau se condensant imparfaitement dans le tube en A, en y prenant toutes les températures intermédiaires, depuis la température ordinaire jusqu'au voisinage de 100° : l'eau condensée retombe dans le ballon. Dans cette disposition, on met en jeu la tension de l'ammoniaque dissoute dans l'eau, tension croissante à mesure que celle-ci se condense à une température plus élevée : ce qui est plus avantageux pour séparer l'ammoniaque qu'une distillation ordinaire. En distillant les $\frac{2}{5}$ du liquide dans ces conditions, on parvient en effet à une séparation totale. Cependant le *modus agendi* précédent est moins favorable que l'emploi du serpentin ascendant de grand diamètre de M. Schlœsing, où le fractionnement des régions de condensation, maintenues à diverses températures, et le départ successif de l'ammoniaque, passant de l'une de ces régions à l'autre, s'opère sur une longueur beaucoup plus considérable. Mais, avec ce dernier, il est plus difficile, par contre, de distinguer les phases successives du phénomène. Quoi qu'il en soit, telle est la disposition que nous avons employée dans les essais actuels.

		Centièmes.
Poids du sel : 0gr,3582.—	Azote ammoniacal, après une demi-heure d'ébullition..	7,39
»	Azote ammoniacal, après une heure d'ébullition.....	7,66

La réaction était alors complète.

Observons qu'une demi-heure suffisait pour dégager la totalité de l'ammoniaque de son chlorhydrate, dans le même appareil et les mêmes conditions.

2. *Soude à froid.*

On a délayé le phosphate ammoniaco-magnésien défini plus haut dans 100cc à 125cc d'une solution de soude, renfermant 6gr à 8gr de cet alcali. On a employé dans les

expériences dont on va donner les chiffres $0^{gr},3133$ et $0^{gr},4130$ du sel précédent.

On opère dans un vase fermé, en présence d'un volume connu d'acide sulfurique titré. On ouvre ce vase pour changer l'acide et l'on remplace celui-ci de temps en temps, afin de doser les quantités déplacées successivement. On a trouvé :

Azote ammoniacal,	après 24 heures,	3,5	centièmes.
»	après 48 »	4,91	»
»	après 3 jours,	5,99	»
»	après 7 »	7,07	»
»	après 13 »	7,17	»

Le déplacement a donc été progressif et il n'était pas terminé au bout de treize jours.

Il n'est pas douteux qu'il se serait complété au bout d'un temps plus long encore ; mais ce ne sont pas là des conditions usitées dans les dosages analytiques.

3. *Chaux à chaud.*

5^{gr} de chaux vive en poudre, et 1^{lit} d'eau :

Première expérience.

$0^{gr},4824$ du phosphate défini plus haut. —	Une demi-heure d'ébullition	2,36	azote.
»	Une heure »	2,56	»

Deuxième expérience.

$0^{gr},3408$ de sel. —	Une demi-heure »	4,66	»
»	Une heure »	4,95	»

Les deux expériences ont donné des résultats dissemblables, à cause de la manière différente suivant laquelle la distillation a été conduite.

Dans les deux cas, le déplacement de l'ammoniaque a été très incomplet pour ces conditions, puisqu'il n'atteignait pas les deux tiers du contenu du sel employé. Il a va-

rié en raison du contact plus ou moins parfait des deux corps insolubles, la chaux et le phosphate. Une fois ce contact établi et la première réaction produite, celle-ci se poursuit avec une lenteur qui la rend interminable.

M. Boussingault avait déjà fait quelques observations analogues, mais moins étendues.

4. *Chaux et soude, employées successivement à chaud.*

Ces expériences font suite aux précédentes. En effet, pour essayer de compléter la réaction, nous avons ajouté par un robinet latéral, et sans ouvrir le ballon, 100^{cc} d'une solution de soude caustique et poursuivi la première des expériences ci-dessus, sur le même appareil. A cet effet, après une heure d'ébullition, laquelle avait déjà dégagé 2,56 centièmes d'azote, une nouvelle dose d'ammoniaque s'est ainsi dégagée : soit en une heure 3,75 ; ce qui, joint aux 2,56 déjà séparés, fait en tout 6,31 centièmes d'azote, au lieu de 7,66, chiffre total.

Avec le second échantillon, en opérant de la même manière, on a obtenu, par la dernière opération, 2,22 centièmes : soit en tout 7,17 centièmes d'azote.

On voit que le déplacement de l'ammoniaque, après une ébullition de deux heures, dans les conditions de notre appareil, et en présence des deux bases successivement ajoutées (quatre bases en tout, c'est-à-dire chaux, soude, magnésie, ammoniaque), n'a pas été complet. Or, dans les mêmes conditions, une demi-heure aurait suffi avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'insolubilité des phosphates, tant de magnésie que de chaux, intervient certainement dans ces phénomènes; mais nous nous bornerons à constater les faits, ne les examinant aujourd'hui que sous le rapport analytique.

5. *Chaux à froid.*

Il est facile de prévoir que l'action de la chaux à froid sur le phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé demeurera partielle, même au bout d'un temps considérable.

Soient en effet $0^{gr},4332$ du sel défini plus haut, 125^{cc} d'eau, et 5^{gr} de chaux en poudre.

On a trouvé pour l'azote ammoniacal :

Après	48 heures.....	2,70	centièmes.
»	5 jours.....	5,10	»
»	8 »	5,65	»
»	11 »	5,71	»

au lieu de 7,66 centièmes. L'action se ralentissait de plus en plus.

6. *Magnésie.*

L'action de cette base est des plus caractéristiques. On a opéré avec 5^{gr} de magnésie calcinée, dite *pure ;* mais contenant encore un peu de carbonate.

Dans une première expérience, faite en présence de 1^{lit} d'eau : $0^{gr},5112$ du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, tel qu'il a été défini plus haut, ce sel étant maintenu pendant une heure à l'ébullition, n'ont pas fourni trace d'ammoniaque.

Dans une seconde expérience, faite avec $0^{gr},4736$ du même phosphate ammoniaco-magnésien, on a obtenu un peu d'ammoniaque : soit 1,01 centième d'azote ammoniacal; au lieu de 7,6 centièmes.

La magnésie n'a donc pas déplacé, du moins notablement à 100°, pendant une heure, l'ammoniaque dans le phosphate double mis en expérience.

7. *Magnésie et soude.*

L'action de ces deux bases employées à la fois est fort différente, selon les conditions.

Si elles sont mêlées à l'avance, avant d'être mises en contact avec le phosphate ammoniaco-magnésien, la soude agit comme si elle était seule.

$0^{gr},4550$ du sel défini plus haut ont fourni ainsi, après une demi-heure d'ébullition : 7,47 centièmes d'azote ammoniacal ; au lieu de 7,39 obtenus avec la soude seule et le même échantillon, dans le même temps.

Mais si l'on a fait bouillir au préalable le phosphate cristallisé avec la magnésie, l'action de la soude est plus lente et demeure incomplète, même après une heure d'ébullition :

Rappelons les deux expériences ci-dessus, en les complétant.

Premier essai.

0,5112 de sel, magnésie seule, 1 heure... 0,0

On ajoute alors la soude ; on fait bouillir :

1 demi-heure..... 5,28 d'azote ammoniacal.
1 heure..... 5,41 »

Deuxième essai.

0,4736 de sel, magnésie seule, 1 heure : 1,01 d'azote ammoniacal.

On ajoute la soude :

1 demi-heure, nouvelle dose d'azote.. 4,51
1 heure..... 4,57

D'après ces faits, au bout de ce temps, il manquait encore, dans un cas comme dans l'autre, 2,0 centièmes, ou près d'un tiers de l'azote ammoniacal, demeuré engagé dans un composé que la soude étendue n'avait pas encore décomposé en totalité, ni même très notablement à 100° en 1 heure ; nous disons dans les conditions où elle aurait détruit presque entièrement le même sel, si elle avait agi tout d'abord et la première. La chaux sodée agissant au rouge complète d'ailleurs aisément le déplacement de l'ammoniaque, après ces opérations.

Nous devons ajouter que, d'après M. Schlœsing, le phosphate ammoniaco-magnésien peut céder entièrement son ammoniaque sous l'influence des alcalis, lorsqu'on le redissout dans l'acide chlorhydrique et qu'on traite cette liqueur directement par les alcalis. Cette circonstance est liée, comme nous le montrerons, avec l'état initial du précipité, colloïdal ou cristallisé; mais elle diminue évidemment la sécurité des dosages. En tout cas, elle n'infirme en rien les observations précédentes.

II. — Chlorhydrate d'ammoniaque.

L'action de la magnésie sur ce sel va préciser davantage les résultats. On a opéré à 110°, en présence de 1^{lit} d'eau et de 5^{gr} de base fixe, avec l'appareil spécial susindiqué.

1. *Soude.*

On a employé $0^{gr},3747$ du sel ammoniac pur.

Après 1 demi-heure d'ébullition, on a obtenu :

26,15 centièmes d'azote ammoniacal.

La théorie indique 26,16.

L'action est donc complète avec notre appareil, dans ces conditions de temps et d'ébullition, qui sont les mêmes que pour la magnésie : remarque essentielle, puisqu'il s'agit d'expériences comparatives.

En opérant à froid, même après trois jours, on a obtenu seulement 25,0 d'azote; l'action n'étant pas tout à fait achevée.

2. *Chaux.*

$0^{gr},275$ de sel ammoniac, 1 demi-heure d'ébullition : on a obtenu 26,17 centièmes d'azote ammoniacal. L'action est totale.

Ce résultat est conforme aux faits connus.

A froid, en trois jours, on a obtenu 24,39 centièmes; l'action se poursuivait.

3. *Magnésie.*

(*a*)	0,3124 gr	de sel ammoniac.	1 demi-heure d'ébullition dans notre appareil...	22,85	1 heure, 23,17
(*b*)	0,3820	»	»	23,92	» 23,92
(*c*)	0,4007	»	»	24,30	» »
(*d*)	0,2500	»	»	23,72	» »
(*e*)	0,2199	»	»	22,28	» »
(*f*)	0,2639	»	»	24,51	» »

L'action demeurait donc incomplète, dans les mêmes conditions d'appareil, de temps et d'ébullition où le sel ammoniac aurait été entièrement dédoublé.

On la complétait d'ailleurs aisément, mais au bout d'un temps beaucoup plus long.

On a essayé de terminer plus vite le déplacement, en ajoutant dans chaque essai 100^{cc} de soude étendue. Une nouvelle ébullition d'une demi-heure a dégagé :

(*a*)	0,43	centième;	en tout.....	23,60
(*c*)	0,17	»	»	24,47
(*d*)	0,49	»	»	24,21
(*e*)	0,54	»	»	22,82

La magnésie et l'ammoniaque avaient donc contracté une combinaison particulière, sans doute sous forme de sel basique, que la soude décomposait bien plus difficilement.

Pour essayer de détruire ce sel, à la dernière liqueur on a ajouté de l'acide sulfurique jusqu'à redissolution totale; puis une nouvelle dose de soude étendue; ce qui a dégagé encore par l'ébullition : 0,45; en tout, 23,27 d'azote ammoniacal.

On voit qu'il manquait encore, dans ce dernier cas, 2 à 3 centièmes d'azote ammoniacal, retenu dans le précipité complexe, et que la soude n'a pas réussi à déplacer entièrement, du moins dans les conditions de ces expériences. Ce précipité avait été évidemment régénéré avec la même constitution que tout d'abord. Cependant, en prolongeant

l'action de la soude, on parviendrait assurément à séparer toute l'ammoniaque, et M. Schlœsing l'a même réalisé; mais le ralentissement de l'action n'en est pas incontestable.

Pour plus de certitude, nous avons cru utile de vérifier que cet azote existait réellement dans le précipité complexe, si lentement attaquable par la soude; c'est-à-dire que le déficit ne résultait ni d'une erreur de dosage, ni de quelque transformation inaperçue. Pour s'en assurer, on a repris la liqueur (*e*), qui avait subi les traitements successifs indiqués; on a dissous le précipité dans l'acide sulfurique en excès; on a évaporé à sec au bain-marie, puis chauffé le résidu au rouge avec de la chaux sodée, laquelle en a dégagé de l'ammoniaque en abondance.

On a même cru utile de procéder à un dosage avec la liqueur de l'analyse (*f*), laquelle avait déjà fourni 24,5 d'azote. Le produit, rendu acide, évaporé à sec au bain-marie, puis traité par la chaux sodée au rouge, a fourni encore : 2,2 d'azote ammoniacal; ce qui fait, en tout, 26,7. La théorie indique 26,2.

Il se forme donc, dans les conditions de nos essais, un oxyde, ou plutôt un composé basique de magnésie et d'ammoniaque, capable de résister partiellement à la soude étendue à 100° pendant une ébullition d'une heure; peut-être en raison de l'absence d'un contact suffisant entre la liqueur et le précipité complexe que la soude y détermine. En tout cas, ce composé complexe, plus stable qu'un sel ammoniacal ordinaire, finirait par se décomposer, si l'on prolongeait convenablement l'évaporation.

III. — Chlorure de magnésium et d'ammonium :

$$2AzH^4Cl,\ 5MgCl,\ 33HO.$$

C'est un sel nouveau, bien cristallisé.

L'analyse a donné :

Az ammoniacal.....	4,36

Ce qui est conforme à la théorie. Le magnésium et le chlore ont été aussi dosés à part.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
NaO à froid (on opère sur $0^{gr},7022$ de sel)....		24^h : 2,70
»	»	48^h : 3,87
»	»	3^j : 4,21
»	»	7^j : 4,50

Le déplacement total exigeait donc une semaine.

2. *Chaux.*

CaO à froid (on opère sur $0^{gr},4401$ de sel)....		2^j : 2,27
»	»	5^j : 3,67
»	»	8^j : 4,05
»	»	11^j : 4,05

Le déplacement paraît presque arrêté. Il est plus lent qu'avec la soude.

CaO à l'ébullition, 3 essais ont fourni, après.. 1^h : { 4,43 / 4,53 / 4,38 }

Ce qui répond à un déplacement total.

3. *Magnésie.*

MgO à l'ébullition (on opère sur $0^{gr},4776$)....		$\frac{1}{2}^h$: 3,09
»	»	1^h : 3,09
»	»	$1^h\frac{1}{2}$: 3,09
»	(autre essai sur $0^{gr},4124$)....	$\frac{1}{2}^h$: 2,76
»	»	1^h : 2,76
»	»	$1^h\frac{1}{2}$: 2,76

Ainsi il restait, après une demi-heure d'ébullition, un tiers de l'ammoniaque, non déplacée par la magnésie à 100°, dans les conditions de durée et de dispositif de ces expériences.

IV. — Chlorure de zinc et d'ammonium :

$$ZnCl, 3AzH^4Cl, \frac{2}{3}HO.$$

L'analyse a donné : Az, 11,0. Le chlore et le zinc ont été dosés à part.

Ce sel est en gros cristaux.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
NaO à froid	2^j :	7,49
»	3^j :	9,05
»	7^j :	10,85

Le déplacement est alors total ou sensiblement.

NaO à 100°.....	$\frac{1}{2}$ h:	10,82

Le déplacement est total ou sensiblement.

2. *Chaux.*

CaO à froid.....	2^j :	8,19
»	5^j :	10,48
»	8^j :	10,76
»	11^j :	10,85

Le déplacement est total ou sensiblement.

CaO à 100°.....	$\frac{1}{2}$ h :	11,2

Le déplacement est total.

3. *Magnésie.*

		Azote ammoniacal.
MgO à l'ébullition (on opère sur $0^{gr},3555$ de sel)...	$\frac{1}{2}$ h :	9,39
» » ...	1^h :	9,39
» » ...	$1^h\frac{1}{2}$:	9,39.

Il restait un sixième de l'ammoniaque, non déplacée par la magnésie, dans les conditions de durée et de dispositif de ces expériences.

V. — AUTRE CHLORURE DE ZINC ET D'AMMONIUM :

$2ZnCl, 3AzH^4Cl, 2HO.$

L'analyse a donné Az : 13,35.

Le zinc et le chlore ont été dosés séparément.

Le sel est bien cristallisé.

1. *Soude.*

		Azote ammoniacal.
NaO à froid.....	1^j :	8,37
»	2^j :	9,59
»	3^j :	11,06
»	7^j :	12,84

L'action continuait.

2. *Chaux.*

CaO à froid.....	1^j :	8,37
»	2^j :	9,36
»	5^j :	12,27
»	8^j :	12,55
»	11^j :	12,55

Le déplacement semblait presque arrêté. Il n'était pas encore total.

CaO à l'ébullition	$\frac{1}{2}$ h :	13,47

Le déplacement est total.

3. *Magnésie.*

MgO à l'ébullition.....	$\frac{1}{2}$ h :	11,52
»	1^h :	11,52
»	$1^h\frac{1}{2}$:	11,52

Le déplacement était loin d'être complet. — Comme contre-épreuve, on a redissous le résidu dans l'acide sulfurique, évaporé à sec au bain-marie et traité au rouge par la chaux sodée, qui a mis en liberté de l'ammoniaque en abondance.

On voit que les sels doubles précités cèdent leur ammoniaque, en présence de la soude, bien plus lentement que les sels ammoniacaux, simples, c'est-à-dire non associés avec le sel d'une autre base. On voit, en outre, que la magnésie est presque impuissante, dans les conditions de durée et de dispositif signalées ci-dessus, à déplacer entièrement l'ammoniaque, surtout avec le phosphate ammoniaco-magnésien; bien qu'à la longue, ou dans des conditions spéciales d'élimination, le déplacement puisse finir par s'accomplir.

Avec certains sels, tels que le phosphate ammoniaco-magnésien, le déplacement à froid peut même être très faible ou nul.

Ce sont là des circonstances dont il conviendra désormais de tenir compte dans l'analyse des terres et autres produits renfermant des matières organiques associées aux phosphates ou à la magnésie : l'analyse par simple réaction des alcalis à froid étant alors tout à fait insuffisante, et l'analyse par distillation à 100° plus longue et plus difficile, dans les conditions ordinaires, que lorsqu'il s'agit des sels ammoniacaux proprement dits.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES RÉACTIONS ENTRE L'AMMONIAQUE ET LES SELS MAGNÉSIENS;

PAR M. BERTHELOT.

1. Pour mieux définir les déplacements réciproques entre l'ammoniaque, la magnésie, les oxydes et composés complexes résultant de l'association de ces deux bases, ainsi que les équilibres qui président à ces déplacements, il m'a paru utile de mesurer l'énergie mise en jeu, c'est-à-dire la chaleur dégagée dans certains cas caractéris-

tiques. Ces mesures attestent, en conformité avec les faits connus et avec ceux que nous avons publiés, M. André et moi, la formation avec la magnésie de composés spéciaux, analogues à ceux que l'ammoniaque contracte avec les autres sels et oxydes des métaux de la série dite *magnésienne*, tels que le cuivre, le zinc et congénères. Je me suis limité aux réactions développées par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et par l'acide phosphorique : ce sont là des cas caractéristiques.

2. Soient d'abord le sulfate de magnésie et le chlorure de magnésium ; comparons les actions de la soude et de l'ammoniaque sur ces sels, en commençant par la soude.

En mélangeant les liqueurs suivantes :

$$SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + NaO(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^\circ \text{ (2 essais).}$$

Dans les premiers moments du mélange, il se dégage $+ 0^{Cal},09$.

Mais le dégagement de chaleur se poursuit, en se ralentissant de plus en plus.

Après dix minutes, on a trouvé $+ 0^{Cal},57$.

Ces dégagements successifs tiennent à deux causes : d'une part, le précipité formé n'est pas de la magnésie pure, mais il renferme quelque dose de sel basique, susceptible d'éprouver à la longue une décomposition plus complète. D'autre part, la cohésion du précipité, peut-être aussi son hydratation, se modifient peu à peu. Le thermomètre donne la résultante de ces changements progressifs.

Le nombre initial, $+ 0^{Cal},09$, ne s'écarte guère du chiffre obtenu par M. Thomsen dans la réaction de la potasse ($- 0,09$, à 18°). Mais ce savant a regardé le précipité obtenu comme de la magnésie pure et arrivée à un état constant ; tandis que c'est en réalité un sel basique, à l'état de transformation lente.

Quoi qu'il en soit, les expériences faites par divers auteurs (Favre et Silbermann, Ditte, etc.), au moyen de

l'hydrate de magnésie, montrent qu'il existe peu de différence entre la chaleur de neutralisation réelle et le nombre obtenu par précipitation. Il est donc permis d'en conclure que la chaleur dégagée par l'union de l'acide sulfurique étendu et de l'hydrate de magnésie est fort voisine de la chaleur dégagée par les alcalis proprement dits, ainsi que Hess, Andrews et Graham l'avaient déjà constaté.

Le nombre $+ 15^{Cal},6$, ou le nombre $+ 15^{Cal},1$, peut être adopté; selon que l'on s'en réfère à l'état initial ou consécutif du précipité.

Le chlorure de magnésium et la soude se comportent d'une manière analogue. C'est ce que montre l'expérience suivante :

$$MgCl(1^{éq} = 2^{Cal}) + NaO(1^{éq} = 2^{Cal}), \text{ à } 10^{\circ},4 \text{ (2 essais).}$$

Dans les premiers moments : $- 0^{Cal},16$;

Puis il se dégage de la chaleur, $+ 0^{Cal},16$.

Le résultat final, après quelques minutes, était nul.

D'où résulte la chaleur de neutralisation approximative

$$MgO \text{ (hydrate)} + HCl \text{ étendu à } 10^{\circ},4 : + 13^{Cal},5 \text{ ou } + 13^{Cal},7,$$

suivant la phase du phénomène auquel on s'attache.

3. D'après ces données, l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de magnésie, si elle produisait l'échange pur et simple des bases, devrait donner lieu à une absorption de $- 1^{Cal},5$ (en adoptant le premier des nombres ci-dessus).

Or, d'après l'expérience directe, j'ai trouvé (2 essais)

$$SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^{\circ}.. \quad - 0^{Cal},12.$$

Observons, d'ailleurs, qu'il ne se produit pas ainsi d la magnésie pure; mais il y a précipitation partielle, avec formation de sels basiques et d'oxydes doubles, les uns solubles, les autres insolubles.

Le nombre observé, comparé à l'évaluation précédente, montre que la formation de ces sels et oxydes complexes dégage $+ 1^{Cal},4$: chiffre relativement considérable et qui rend compte du changement survenu dans la nature des phénomènes.

Le chlorure de magnésium a donné lieu à des observations analogues.

D'après deux essais :

$$MgCl(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 10^\circ,4 \ldots \quad -0^{Cal},24.$$

au lieu de $-1^{Cal},5$ valeur déduite de sa chaleur de neutralisation.

Il en résulte que la formation des sels doubles et oxydes complexes dégage dans ce cas : $+ 1^{Cal},1$ environ.

4. Il est facile de donner aux phénomènes plus de netteté, en ajoutant aux systèmes du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à permettre à la magnésie de se saturer en totalité, avec formation de sels doubles solubles, ainsi que le savent tous les analystes.

Voici les phénomènes thermiques correspondants ; il a été exécuté deux essais chaque fois.

Sulfate de magnésie :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3, HCl(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^\circ, \text{ dégage} & +0^{Cal},16 \\ \text{On ajoute alors :} \quad AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +0^{Cal},13 \end{array}\right\} +0^{Cal},26$$

On voit ici que l'ammoniaque, au lieu de déplacer la magnésie, forme, au contraire, avec elle un oxyde complexe, qui s'associe aux acides mis en présence, avec un dégagement de chaleur supérieur de $+ 0^{Cal},29$ à la somme des chaleurs dégagées par ces mêmes acides, mis séparément en présence de ces deux bases.

De même avec le chlorure de magnésium (2 essais) :

$$\left.\begin{array}{ll} MgCl(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 10^\circ,4, \text{ absorbe} \ldots & -0^{Cal},24 \\ \text{On ajoute :} \quad AzH^3, HCl(1^{éq} = 2^{lit}) \text{ ce qui dégage} & +0^{Cal},28 \end{array}\right\} \text{Somme } +0^{Cal},04$$

La liqueur devient parfaitement claire. L'oxyde complexe, ammoniaco-magnésien, s'associe cette fois à l'acide chlorhydrique, en dégageant sensiblement la même quantité de chaleur que la magnésie, unie à l'acide chlorhydrique.

Quant à l'action même du chlorhydrate d'ammoniaque sur le chlorure de magnésium, action que l'on pourrait être tenté d'invoquer, elle ne dégage qu'une quantité de chaleur négligeable, avec les sels dissous. En effet :

$AzH^3, HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + MgCl(1^{éq} = 2^{lit})$, à $10^\circ,4$ (2 essais) $+ 0^{Cal},26$

De même pour les sulfates (2 essais) :

$SO^4H, AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}) + SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit})$, à $10^\circ,4$.. $+ 0^{Cal},00$

5. On peut contrôler ces résultats par une autre voie, en faisant agir la soude et l'ammoniaque successivement sur le sulfate magnésien, ou sur le chlorure de magnésium, avec ou sans le concours du chlorhydrate d'ammoniaque.

Soit d'abord l'action successive de la soude et de l'ammoniaque (2 essais chaque fois).

$SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + NaO(1^{éq} = 2^{lit})$, à 11°, après 10^{min}..	$+ 0^{Cal},57$	$+ 0^{Cal},57$
On ajoute : $AzH^3(1^{éq} = 2^{lit})$.....	$+ 0^{Cal},00$	

Cependant il y a action lorsqu'on ajoute l'ammoniaque; car le précipité se redissout en grande partie. Mais le fait que cette redissolution ne donne pas lieu à une absorption de chaleur indique la compensation de deux effets, attribuables, l'un à la liquéfaction du solide, l'autre à sa combinaison avec le liquide qui le renfermait.

De même l'ammoniaque, ajoutée après la réaction de la soude sur le chlorure de magnésium, chaque corps étant dissous dans 2^{lit} par équivalent, n'a donné lieu qu'à un effet thermique insignifiant.

Si l'on opère en ordre inverse, c'est-à-dire en faisant

agir d'abord l'ammoniaque, puis la soude, on obtient (2 essais) :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^\circ & -0^{Cal},12 \\ + NaO(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +1^{Cal},07 \end{array}\right\} +0^{Cal},95$$

Le dégagement de chaleur est plus considérable cette fois ; sans doute, parce que l'état final du précipité n'est pas le même, à cause de l'ordre suivi dans le mélange : il n'atteindrait cette identité qu'après un temps bien plus long.

En tous cas, la différence entre le nombre observé ici et celui qui résulte de l'action simple de la soude sur le sulfate de magnésie atteste une fois de plus l'existence des composés complexes, résultant de la réaction de l'ammoniaque surajoutée sur la magnésie déjà précipitée par la soude de son sulfate.

6. Faisons maintenant intervenir le chlorhydrate d'ammoniaque.

Employons seulement $1^{éq}$ de ce sel (2 essais) :

$$\left.\begin{array}{ll} SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + AzH^3, HCl(1^{éq} = 2^{lit}) & +0^{Cal},12 \\ \text{On ajoute } NaO(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^\circ \ldots\ldots\ldots & +1^{Cal},70 \end{array}\right\} +1^{Cal},82$$

Il subsiste un précipité, peu abondant d'ailleurs.

Le chiffre observé surpasse de $+0^{Cal},5$ celui qui répondrait au déplacement simple de l'ammoniaque dans le chlorhydrate par la soude ($+1^{Cal},3$).

Observons que ce dernier déplacement théorique serait le même, en principe, que ce déplacement eût lieu directement, ou bien en deux phases : c'est-à-dire la magnésie étant déplacée d'abord par la soude, en formant simplement du chlorure de sodium, et puis la magnésie agissant sur le sel ammoniac, en formant simplement du chlorure de magnésium et de l'ammoniaque, supposés indépendants l'un de l'autre. Il ne s'agit donc pas d'un déplacement aussi simple dans la réaction réelle, c'est-à-dire effectuée

dans l'intérieur du calorimètre, et les chiffres observés fournissent une nouvelle preuve de l'énergie spéciale, mise en jeu par la combinaison de l'ammoniaque avec la magnésie, sous forme de composés complexes.

Le résultat est plus net encore en doublant la dose du chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à rendre possible la formation du chlorure double de magnésium et d'ammonium et, par suite, à empêcher toute formation de précipité.

Sulfate de magnésie (2 essais).

$SO^4Mg(1^{éq} = 2^{lit}) + 2[AzH^3, HCl](1^{éq} = 1^{lit})$, à 12°.	$+ 0^{Cal},12$	$+ 1^{Cal},95$
On ajoute $NaO(1^{éq} = 2^{lit}$	$+ 1^{Cal},83$	

La liqueur demeure parfaitement claire.

Ici encore, l'observation donne un excès de $+ 0^{Cal},6$ sur la chaleur répondant à la simple décomposition du sel ammoniac pur par la soude. Cet excès représente la chaleur de formation du sulfate de la base complexe, ammoniaco-magnésienne; car les solutions aqueuses des divers sulfates ou chlorures neutres des bases simples employées ici ne donnent lieu, par leur mélange, qu'à des phénomènes thermiques insignifiants, ainsi que je l'ai établi plus haut (p. 314).

Chlorure de magnésium (2 essais).

De même, avec le chlorure de magnésium :

$MgCl(1^{éq} = 2^{lit}) + (AzH^3, HCl)(1^{éq} = 1^{lit})$, à 10°.....	$+ 0^{Cal},06$	$+ 1^{Cal},87$
On ajoute $2NaO\ (1^{éq} = 2^{lit})$	$+ 1^{Cal},81$	

au lieu de $+ 1,3$. L'excès est de $+ 0,50$. Il répond pareillement au chlorure de la base complexe.

L'ensemble de ces observations concourt à définir l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens; il précise les conditions analytiques qui permettent la séparation de la magnésie avec les autres sels alcalino-terreux.

Il montre surtout que la base complexe ammoniaco-magnésienne dégage, en s'unissant soit à l'acide sulfurique, soit à l'acide chlorhydrique, une quantité de chaleur supérieure de $+1^{Cal},8$ environ à l'ammoniaque pure, de $+0,5$ à peu près à la magnésie pure, fort voisine enfin de la chaleur dégagée par la potasse et par la soude.

Ainsi l'association d'un oxyde métallique, tel que la magnésie, avec l'ammoniaque donne lieu à la formation d'un alcali complexe, analogue aux oxydes de tétraméthylammonium, doué d'une énergie supérieure à celle de l'oxyde métallique générateur et comparable à celle des alcalis les plus puissants.

CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA DÉCOMPOSITION DES AMIDES PAR L'EAU, LES ALCALIS ET LES ACIDES ÉTENDUS;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Les principes azotés contenus dans les êtres vivants et dans les terres végétales sont, pour la plupart, de la catégorie des amides; c'est-à-dire qu'ils résultent de l'union de l'ammoniaque avec certains corps oxygénés, union accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau régénère l'ammoniaque, avec une facilité très inégale d'ailleurs.

Cette régénération est surtout facile en présence des bases, lorsque le corps oxygéné est un acide; auquel cas les bases minérales puissantes l'accélèrent, en vertu de l'énergie complémentaire représentée par la chaleur mise en jeu dans l'union de ces bases avec l'acide correspondant. C'est ce que l'on appelait autrefois *affinité prédis-*

posante : M. Berthelot en a donné l'interprétation thermochimique en 1865.

La reproduction de l'ammoniaque des amides n'est pas moins facilitée, dans la plupart des cas, par la présence des acides énergiques et par l'énergie mise en jeu lors de leur combinaison avec l'ammoniaque. Ainsi le cyanate de potasse, composé assez stable en présence des alcalis étendus, se détruit immédiatement, même à froid, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, avec production de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide carbonique : réaction accompagnée par un dégagement de $+ 28^{Cal},8$, d'après les expériences de l'un de nous (1). L'acide chlorhydrique, concentré à la vérité, détruit également à froid l'acide cyanhydrique, en produisant du sel ammoniac, et en dégageant $+ 11^{Cal},15$ (2).

On voit, par ces faits, combien il serait périlleux de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, même étendu, pour doser exactement l'ammoniaque préexistante, dans les matières renfermant de tels composés amidés.

Nous avons cru utile d'entreprendre des expériences spéciales pour mieux définir, à cet égard, le degré de stabilité en présence des acides de quelques amides typiques, qui jouent un rôle essentiel dans les tissus des êtres organisés, tels que l'urée, l'asparagine, l'oxamide, l'acide aspartique, l'acide urique, etc., composés de l'ordre de ceux sur lesquels Boussingault avait déjà étudié autrefois l'action des alcalis.

URÉE.

Nous avons examiné d'abord l'action de l'acide chlorhydrique, puis celle des alcalis, tels que la soude, alcali puissant; la magnésie, alcali faible; enfin l'eau pure : ce qui achève de définir les phénomènes.

---

(1) *Sur la force des matières explosives,* t. II, p. 94.

(2) Même Ouvrage, t. II, p. 55.

Acide chlorhydrique et urée.

1. 100^{cc} d'une solution d'urée (renfermant $1^{gr},0293$) ont été mêlés avec 10^{cc} d'acide chlorhydrique concentré (renfermant $3^{gr},78$ HCl réel). Après 24 heures de contact à froid, on a complété 1^{lit} avec de l'eau, on a neutralisé avec un petit excès de magnésie et l'on a dosé l'ammoniaque, à l'aide de l'appareil spécial de M. Schlœsing (*Contributions à l'étude de la Chimie agricole*, p. 189) et en se conformant scrupuleusement aux conditions décrites par ce savant.

On a obtenu, en une heure et demie d'ébullition :

Az ammoniacal..... $0^{gr},0523$;

c'est-à-dire un neuvième de l'azote total de l'urée. Les conditions de ce dosage sont complexes, parce que l'action propre de la magnésie pendant la distillation s'ajoute à l'action initiale de l'acide. Mais on montrera tout à l'heure qu'un tiers au moins de la réaction est attribuable à l'action propre de l'acide.

2. L'action de l'acide chlorhydrique varie avec son degré de dilution. Pour le vérifier, 100^{cc} de la même solution d'urée ont été mêlés avec 1^{cc} d'une liqueur contenant $0^{gr},0182$ d'acide réel. La liqueur résultante (acide étendu de plus de 500 parties d'eau) était vingt fois aussi diluée que la précédente.

Après vingt-quatre heures à froid, on a déterminé la perte du titre acide, sans distillation, ni magnésie. D'où résulte :

Az ammoniacal..... $0^{gr},00032$

Cette action décomposante de l'acide est d'autant plus prononcée d'ailleurs, que la température est plus élevée.

Eau pure.

1. La réaction exercée à froid est due à l'acide, et non à l'eau. En effet, celle-ci ne décompose pas sensiblement l'urée à froid, dans l'espace de 5 jours, d'après nos essais.

2. A 100°, au contraire, l'eau seule agit déjà.

100^{cc} de la solution d'urée ($1^{gr},0293$) ont fourni, par simple distillation, en une heure et demie :

Azote ammoniacal..... $0^{gr},0264$

soit 5,6 centièmes de l'azote total, chiffre inférieur d'un tiers à la décomposition analogue produite par la magnésie (1).

La décomposition de l'urée par l'eau, à une haute température, est bien connue des chimistes : M. Bunsen en a même fait la base d'un procédé de dosage. Mais nous ne croyons pas que l'on ait publié jusqu'ici d'expériences relatives à la décomposition de l'urée provoquée à froid par les acides étendus.

Magnésie.

Comme terme de comparaison, on a opéré avec une solution aqueuse d'urée, de même titre, et 2^{gr} de magnésie, dans les mêmes conditions qu'avec l'acide chlorhydrique ; ce qui a fourni :

Az ammoniacal..... $0^{gr},0353$;

le dégagement étant à peu près proportionnel au temps. En effet, on a obtenu :

	gr
Première demi-heure.....	0,0112
Deuxième demi-heure.....	0,0125
Troisième demi-heure.....	0,0116

(1) Les alcalis résultant de l'attaque du verre peuvent d'ailleurs intervenir pour une faible dose dans ce chiffre.

On voit que la magnésie seule décompose déjà l'urée : M. Boussingault, d'ailleurs, l'avait déjà reconnu (*Agronomie,* etc., t. III, p. 236). Mais le traitement préalable par l'acide chlorhydrique étendu donne un excès de 0,0523 — 0,0353 = 0^{gr},017; excès attribuable à l'action propre que cet acide exerce à froid. On obtiendrait ainsi, en 24 heures, près de 4 centièmes de l'azote total de l'urée, décomposable sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu avec 30 fois son poids d'eau.

Soude.

Enfin, pour compléter notre étude, nous avons cru utile de comparer l'action décomposante des acides avec celle des alcalis étendus sur l'urée.

0^{gr},5146 d'urée, dissous dans 50^{cc} d'eau avec 6 grammes de soude (NaO) et placés dans un appareil clos, au voisinage d'une dose connue d'acide sulfurique titré, ont fourni, après deux jours, à froid :

	gr
Az ammoniacal.....	0,00023
Après 4 jours.....	0,00043
Après 7 jours.....	0,00093

Ces nombres sont à peu près proportionnels au temps. Ils sont notablement plus faibles que le chiffre obtenu avec l'acide chlorhydrique à 3 centièmes, à froid et en 24 heures. En effet, ledit acide a formé, par son action propre, 0^{gr},017 d'azote ammoniacal pour 1^{gr},0293 d'urée : soit 0^{gr},009 en 24 heures pour le poids d'urée qui a été mis en présence de la soude. Or, avec la soude on avait obtenu, pour ce même poids : 0^{gr},00011 seulement d'azote ammoniacal ; c'est-à-dire que cet acide chlorhydrique étendu a décomposé 8 fois autant d'urée que la soude, dans le même temps. Cependant, la dose équivalente de soude mise en présence de l'urée était triple de celle de l'acide chlorhydrique.

On voit par là que la soude étendue n'agit que très lentement à froid sur l'urée; tandis que l'action de l'acide chlorhydrique étendu, de titre équivalent, est bien plus marquée.

3. Asparagine : $C^8H^8Az^2O^6, H^2O^2$.

Nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique, de la soude, de la magnésie et de l'eau pure sur l'asparagine.

Acide chlorhydrique.

$0^{gr},5259$ d'asparagine ont été dissous à froid dans 50^{cc} d'acide chlorhydrique étendu (renfermant 5^{gr} de HCl réel).

Au bout de vingt-quatre heures de contact, on a porté la liqueur à 1^{lit}, neutralisé par la magnésie, ajouté un excès de cette base et distillé dans l'appareil Schlœsing.

Après la première demi-heure d'ébullition, on a obtenu :

Azote ammoniacal..... $0^{gr},0047$

après la seconde demi-heure :

Azote ammoniacal..... $0^{gr},0010$

Si l'on admet le second chiffre comme représentant l'action propre de la magnésie sur l'asparagine, on voit que l'acide chlorhydrique avait produit à froid, aux dépens de ce même principe :

$0^{gr},0037$ d'azote ammoniacal;

soit 4 pour 100 de l'azote total de la matière;

Ou mieux : 8 pour 100 de l'azote répondant au dédoublement normal de l'asparagine en acide aspartique et ammoniaque.

Cinq heures de contact à froid de la même solution d'asparagine, avec le même acide, ont suffi pour produire

$0^{gr},0007$ d'azote ammoniacal.

En outre, on a constaté que l'action était sensiblement proportionnelle au temps.

Avec un acide dix fois aussi étendu, en vingt-quatre heures, à froid, un centième du dédoublement normal était déjà produit.

Pour définir complètement ces dosages, il est nécessaire d'examiner l'influence de la magnésie.

Magnésie.

L'action propre de la magnésie sur l'asparagine à l'ébullition a été déjà observée par Boussingault : nous avons fait une expérience comparative pour la préciser. Dans les conditions de nos essais : $0^{gr},5179$ d'asparagine et 2^{gr} de magnésie, en présence d'un litre d'eau, etc., ont donné par demi-heure d'ébullition

$0^{gr},0014$ d'azote ammoniacal;

soit 4 pour 100 du dédoublement normal.

Eau pure.

L'eau seule agit à 100°, mais plus faiblement. On a obtenu, avec $0^{gr},5179$ d'asparagine dissoute dans un litre d'eau, en distillant, par demi-heure :

Azote ammoniacal..... $0^{gr},00023$

soit 3 millièmes de la réaction normale.

En outre, l'action a été trouvée proportionnelle au temps.

Soude.

Comparons encore l'action de la soude à froid sur l'asparagine, avec celle de l'acide chlorhydrique.

$0^{gr},500$ d'asparagine, 500^{cc} d'eau et 6^{gr} de soude (NaO)

mis en contact pendant vingt-quatre heures, à froid, ont dégagé

$0^{gr},0257$ d'azote ammoniacal,

soit près du tiers de l'azote total;

$0^{gr},5175$ d'asparagine ont fourni de même

Après 5 jours, à froid..... $0^{gr},0482$;

soit la moitié de l'azote. C'est à peu près tout l'azote éliminable sous forme d'ammoniaque dans la réaction normale.

$$C^8H^8Az^2O^6, H^2O^2 + NaO, HO = C^8H^6NaAzO^8 + AzH^3 + H^2O^2.$$

Ces nombres montrent que l'asparagine perd à froid, plus aisément que l'urée, sous l'influence des alcalis, cette portion spéciale de l'azote qu'elle renferme.

La magnésie agit bien plus faiblement que la soude.

Enfin, on remarquera que l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur l'asparagine, à froid, est bien moins prononcée ($0^{gr},0037$ en vingt-quatre heures, au lieu de $0^{gr},0257$) que celle de la soude étendue; tandis que l'urée a donné lieu à une observation opposée.

4. Oxamide : $C^4H^4Az^2O^4$.

La presque insolubilité de ce composé modifie profondément les conditions du contact : de là l'intérêt des expériences dont il va être l'objet.

Acide chlorhydrique.

Avec l'acide chlorhydrique au dixième, on a broyé l'oxamide à froid, dans un mortier, pendant deux heures; puis on a filtré et l'on a dosé l'ammoniaque dans la liqueur, par la magnésie; ce qui a fourni :

7 millièmes de l'azote total.

La décomposition sera jugée très sensible, si l'on remarque la courte durée et l'imperfection du contact de l'acide.

Magnésie.

L'oxamide est décomposé assez vite par cet alcali.

Une demi-heure d'ébullition a fourni, sous forme d'ammoniaque.....	6,3 centièmes de l'azote total;	
La seconde demi-heure, une nouvelle dose de.....	3,4 »	»

Il y a donc eu ralentissement dans la réaction. Ce ralentissement est attribuable aux deux phases connues de la transformation : l'oxamide donnant d'abord de l'ammoniaque et de l'oxamate de magnésie, décomposable à son tour par l'alcali fixe, mais plus lentement. L'existence réelle de cette étape a été mise très nettement en évidence dans les expériences thermiques de l'un de nous sur l'éther oxalique et l'ammoniaque (*Annales de Chimie,* 5e série, IX, 348).

5. Sels ammoniacaux.

C'est ici le lieu d'observer que les sels ammoniacaux eux-mêmes sont décomposés ou dissociés en présence de l'eau, avec mise en liberté d'ammoniaque. Nous exposerons plus loin des expériences détaillées à cet égard, lesquelles établissent combien la décomposition, même à froid, de certains sels formés par les acides faibles, tels que le bicarbonate d'ammoniaque, est facile et considérable.

Mais cette décomposition a lieu, même pour les sels des acides forts. Nous rappellerons, en effet, la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque et celle du sulfate d'ammoniaque par l'eau, décompositions qui ont fait l'objet de l'étude antérieure de plusieurs expérimentateurs.

Voici un chiffre nouveau, observé dans les conditions de nos études.

$1^{gr},032$ de sel ammoniac a été dissous dans 1^{lit} d'eau et la liqueur portée à l'ébullition, pendant une heure et demie, dans l'appareil Schlœsing. On a dosé l'acide chlorhydrique libre demeuré dans le ballon.

On a trouvé pour le poids de cet acide : $0^{gr},0016$.

Ce chiffre est évidemment trop faible, une partie de l'acide ayant été distillée en même temps que l'ammoniaque, et une autre partie ayant été saturée par les alcalis du verre : on n'a donc constaté qu'un effet inférieur à la réalité.

En tout cas, la décomposition des sels ammoniacaux par l'eau doit entrer en compte dans les études analytiques des matières organiques complexes, contenant à la fois des sels ammoniacaux et des amides, et susceptibles de fournir de petites quantités d'ammoniaque lorsqu'on les distille avec l'eau.

6. Conclusions relatives aux amides simples.

Les expériences précédentes ont été exécutées avec des amides simples, susceptibles de régénérer un acide et de l'ammoniaque, tant par l'action de l'eau pure que par celle des acides, ou des alcalis minéraux étendus.

L'action d'un même acide, en particulier, varie d'intensité selon la nature de l'amide. Elle est presque instantanée entre l'acide chlorhydrique et le cyanate de potasse; plus lente, mais très marquée, avec l'urée; notable encore avec l'asparagine et l'oxamide.

Elle a été trouvée proportionnelle au temps.

Cette proportionnalité s'applique, bien entendu, aux petites variations; c'est-à-dire qu'elle représente l'équation différentielle de la vitesse du phénomène, conformément à la théorie de M. Berthelot, exposée par lui il y a une vingtaine d'années et devenue aujourd'hui classique.

L'action croît rapidement avec la température.

Elle croît aussi avec la concentration : non pas tant en raison de la variation de l'énergie chimique [1] de la réaction qui préside au phénomène, qu'en raison de la multiplication, dans un temps donné, du nombre des contacts entre la molécule de l'amide et celle de l'acide, contacts renouvelés sans cesse par suite des mouvements intestins du liquide.

L'action décomposante que l'acide chlorhydrique étendu exerce ainsi à froid sur les amides est comparable à celle que les alcalis puissants exercent de leur côté; mais elle n'est pas semblable. En effet, si cet acide dédouble certains amides, tels que l'acide cyanique et même l'urée, bien plus rapidement que ne le fait la potasse ou la soude, à dose équivalente, et dans les mêmes conditions de température et de concentration ;

Au contraire, d'autres amides, tels que l'asparagine, sont dédoublés plus aisément par la soude que par l'acide chlorhydrique. Cette inégalité tient probablement à des conditions thermochimiques.

7. *Amines et alcalamides.*

Si l'on opérait, non plus avec les *amides dérivés directement des sels ammoniacaux,* mais avec les *amines* dérivées des alcools, des aldéhydes ou des acides-alcools; ou bien encore avec les *amides complexes* ou *alcalamides,* dérivés des amines précédentes, les résultats seraient d'une autre nature. En effet, les amines régénèrent l'ammoniaque bien plus difficilement que les amides. Quant au dédoublement des amides complexes, il régénère tout d'abord des amines peu ou point volatiles, que la distillation avec la magnésie ne permet pas de doser.

---

[1] On parle seulement ici des acides dilués à un degré tel que la formation de leurs hydrates soit complète; sinon il faudrait tenir compte de l'excès d'énergie répondant à ce second phénomène.

Les acides, d'ailleurs, tels que l'acide chlorhydrique, tendent spécialement à régénérer les alcalis azotés de leurs dérivés, en raison de leur fonction alcaline, c'est-à-dire en vertu de l'excès d'énergie (dégagement de chaleur) mis en jeu dans la formation des chlorhydrates; tandis que les bases minérales tendent à mettre en jeu l'excès d'énergie dû à la fonction acide des générateurs et à la formation des composés salins.

Dans le cas de corps à fonctions multiples, tels que les amides, dérivés des amines acides de l'ordre de la glycollamine et des leucines; dans ce cas, dis-je, les acides minéraux, aussi bien que les alcalis minéraux, tendent à régénérer le même corps, à la fois azoté et oxygéné, la glycollamine par exemple, parce que les acides et les alcalis sont également susceptibles de s'y combiner, chacun de leur côté. Cette action n'est pas la même dans les deux cas, parce que la formation du composé acide ne dégage pas la même quantité de chaleur que la formation du composé alcalin. Enfin, nous devons ajouter que l'action de l'acide ou de l'alcali, pour former une combinaison directe avec le principe azoté, s'exerce tout d'abord, indépendamment de l'action propre et plus profonde de l'acide (ou de l'alcali) minéral, pour reproduire l'ammoniaque aux dépens de ce même principe azoté.

On voit comment la théorie explique la nature variable des énergies mises en jeu dans toutes ces réactions.

Donnons quelques faits à l'appui.

8. Acide aspartique. — $C^8H^7AzO^6$.

Citons d'abord comme exemple l'acide aspartique, qui est un acide-alcali, c'est-à-dire à la fois un acide et une malamine, dérivée de la fonction alcoolique de l'acide malique. Il se comporte tout autrement que l'asparagine, son amide normal. Il résiste bien davantage, tant aux

acides qu'aux alcalis, ainsi que la théorie le faisait prévoir.

Avant de procéder aux expériences et pour éviter tout doute relatif à la présence d'un peu d'asparagine, on a dissous l'acide aspartique dans la soude étendue; on a porté à l'ébullition pendant quelque temps, puis on a rendu la liqueur acide par l'acide chlorhydrique et laissé refroidir : le degré de concentration de la liqueur était tel que la majeure partie de l''acide aspartique a cristallisé pendant le refroidissement. On l'a lavé avec un peu d'eau froide et fait recristalliser. C'est avec un tel acide qu'ont été faites les expériences suivantes.

1. *Eau.*

L'acide aspartique, bouilli avec l'eau pendant une heure, n'a pas fourni d'ammoniaque.

2. *Magnésie.*

Avec la magnésie, on n'a pas obtenu davantage d'ammoniaque, après 1 heure d'ébullition.

3. *Acide chlorhydrique.*

1° Poids de l'acide aspartique : $0^{gr},4465$. On l'a mis en contact avec 50^{gr} d'acide chlorhydrique au dixième. On a laissé pendant 48 heures en contact à froid; puis on a complété 1^{lit} et l'on a dosé par ébullition avec la magnésie.

On a obtenu :

$$\text{Az ammoniacal} = 0^{gr},00022;$$

soit 0,049 Az pour 100; au lieu de 10,5 centièmes contenus dans l'acide aspartique. La décomposition n'avait donc pas atteint un demi-millième de l'acide aspartique.

2° $p = 0^{gr},5318$. On a mis ce poids d'acide aspartique

en contact avec 50^{gr} d'acide chlorhydrique au centième. Après 48 heures de contact, on complète 1^{lit} et l'on dose à l'ébullition par la magnésie. On obtient

$$\text{Az ammoniacal} = 0^{gr},00016;$$

soit 0,030 Az pour 100. La réaction était plus faible encore que la précédente.

4. *Soude.*

On a opéré chaque fois avec 6^{gr} environ de NaO, toujours à froid.

L'ammoniaque était condensée dans de l'acide sulfurique titré, placé à côté, suivant le procédé connu.

$$p = 0^{gr},4997;$$

Après 48 heures de contact; on obtient

$$\text{Az} = 0^{gr},00083;$$

soit 0,16 Az pour 100.

$$p = 0^{gr},5238.$$

Après 5 jours de contact; on obtient

$$\text{Az} = 0^{gr},00136;$$

soit 0, 25 Az pour 100.

$$p = 0^{gr},5450.$$

Après 8 jours de contact, on obtient

$$\text{Az} = 0^{gr},00153;$$

soit 0,28 Az pour 100.

L'action de la soude est un peu plus sensible que celle de l'acide chlorhydrique; mais elle est restée, même après 8 jours de contact à froid, excessivement faible.

La stabilité relative de l'acide aspartique est ainsi établie.

9. Acide urique.

Cet acide n'est pas non plus un simple amide ammoniacal. En fait, il n'a pas fourni d'ammoniaque par ébullition avec la *magnésie* pendant une heure.

Au contraire, l'acide urique ayant été broyé pendant deux heures à froid avec l'*acide chlorhydrique au dixième*, la liqueur filtrée, puis distillée avec de l'eau et de la magnésie en excès, a donné un peu d'ammoniaque, répondant à 1 centième de l'azote total.

10. Amides mixtes.

Les résultats sont plus compliqués avec les amides mixtes, dérivés à la fois de l'ammoniaque et des amines alcooliques. Nous en avons présenté un exemple avec l'asparagine, dérivé ammoniacal de la malamine, exemple très net, parce que nous avons étudié comparativement la malamine elle-même, c'est-à-dire l'acide aspartique. On pourrait en fournir bien d'autres, surtout avec l'albumine et les principes congénères, principes scindables par hydratation sous l'influence des acides aussi bien que des alcalis, en ammoniaque et amines diverses, leucines et leucéines, d'après les grands travaux de M. Schützenberger.

Nous avons fait sur ces principes divers essais analogues ; mais leur complexité est trop grande pour qu'il soit opportun d'en donner le détail, la théorie de ces décompositions nous paraissant suffisamment établie par les expériences que nous venons d'exposer. Disons seulement que nous signalerons bientôt certains faits qui manifestent une constitution analogue à celle des albuminoïdes et une altérabilité du même ordre, par les acides comme par les alcalis, dans les principes azotés constitutifs de la terre végétale.

RECHERCHES SUR LA TENSION DU BICARBONATE D'AMMONIAQUE SEC;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

---

1. La tension de l'ammoniaque dans l'air, le sol, les eaux naturelles, et ses échanges entre ces divers milieux doivent-ils être assimilés à la tension de cet alcali libre, dissous dans l'eau pure, et à sa diffusion entre une atmosphère inerte et des solutions purement aqueuses? C'est là un problème fort important, à la solution duquel nous nous sommes proposé d'apporter quelques documents nouveaux. Le problème est complexe : en effet, l'ammoniaque n'existe qu'en quantités presque infinitésimales dans ces milieux et elle s'y trouve partout en présence d'autres composés, auxquels elle est susceptible de se combiner pour former des combinaisons diversement stables, sels ammoniacaux et amides, plus ou moins faciles à dédoubler par l'eau et par les alcalis, tant libres que carbonatés. Parmi ces composés qui s'unissent à l'ammoniaque, le plus universellement répandu est l'acide carbonique, partout présent dans l'eau, dans le sol et dans l'air, et présent en doses incomparablement supérieures à celles de l'ammoniaque. Dans la nature, l'ammoniaque doit donc tendre à être saturée par l'acide carbonique et à former du bicarbonate : autant du moins que le permettent les lois de la dissociation et de la décomposition de ce dernier sel, en présence soit d'une atmosphère gazeuse presque illimitée, soit d'une masse de vapeur d'eau ou d'eau liquide très considérable. C'est à ces lois de dissociation et de décomposition que la diffusion de l'ammoniaque, ainsi que ses échanges, sont subordonnés.

Nous allons exposer les expériences que nous avons

faites pour tâcher de les définir : tant avec le sel sec qu'avec le sel dissous.

2. L'union de l'acide carbonique et de l'ammoniaque donne lieu à des composés ou à des équilibres fort différents, suivant qu'elle a lieu entre les deux gaz secs, ou bien en présence de l'eau.

3. Les deux gaz secs s'unissent en un composé solide : CO^2AzH^3, formé dans les rapports de 2 volumes de gaz ammoniac pour 1 volume de gaz carbonique. Le même composé prend naissance, soit en présence d'un excès d'acide carbonique, soit en présence d'un excès d'ammoniaque : le fait est connu. Nous l'avons vérifié de nouveau; mais nous n'y insisterons pas, cette réaction ne pouvant guère avoir lieu dans la nature, où l'eau se trouve généralement présente.

4. En présence de l'eau et d'un excès d'acide carbonique, le seul composé cristallisé qui prenne naissance à froid est le bicarbonate d'ammoniaque

$$(C^2O^4, AzH^3, H^2O^2),$$

formé d'acide, d'alcali et d'eau; composé relativement assez stable et comparable aux bicarbonates alcalins, ainsi qu'il résulte des expériences thermiques publiées par l'un de nous (1).

Nous joindrons à ces expériences les mesures suivantes, qui tendent à montrer que la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau ne croît que très lentement avec la proportion du dissolvant, et qu'elle augmente dans une faible mesure avec la durée de la dissolution.

En présence de 25^{lit} d'eau, $1^{éq}$ (79^{gr}) de bicarbonate d'ammoniaque cristallisé se dissout à 15°, en absorbant

$$C^2O^4, AzH^3, H^2O^2 + \text{Eau } 25^{lit} : -6^{Cal},85.$$

(1) En 1873. Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 229 à 246, et spécialement p. 232.

Au lieu de $-6^{Cal},2$, absorbés en présence de 6^{lit} à 8^{lit}, d'après nos anciennes mesures.

En opérant la même dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu ($HCl = 22^{lit}$), afin d'éviter toute décomposition préalable par l'eau, l'absorption de chaleur a été trouvée

$$C^2O^4, AzH^3, H^2O^2 \text{ crist.} + HCl\,(1^{éq} = 22^{lit}) : -3^{Cal},86.$$

D'où l'on conclut que le déplacement de l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique, répondant à l'état initial de la dissolution, dégage

$$C^2O^4, AzH^3, H^2O^2 \text{ dissous} + HCl \text{ étendu} : +2^{Cal},99.$$

Soit pour

$$2CO^2 \text{ dissous} + AzH^3 \text{ dissoute} : +9^{Cal},5.$$

Notre ancienne détermination, exécutée par l'action directe de l'acide sur la base, en présence d'une moindre quantité d'eau, avait donné : $+9^{Cal},7$.

Le nombre semble un peu plus fort pour une liqueur moins diluée; mais l'écart ne sort pas des limites d'erreur, à cause de la grande dilution.

La solution du bicarbonate pur dans l'eau faite ci-dessus ($79^{gr} = 25^{lit}$) a été enfermée dans un flacon complètement clos et rempli, de façon à éviter la perte de l'acide carbonique par diffusion. Vingt-quatre heures après, l'on a mesuré la chaleur dégagée par l'acide chlorhydrique étendu : on a obtenu

$$C^2O^4, AzH^3, H^2O^2(25^{lit}) + HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) : +3^{Cal},42.$$

Ce chiffre surpasse le nombre trouvé immédiatement de

$$+0^{Cal},43,$$

écart qui surpasse un peu les erreurs d'expérience et qui paraît indiquer une décomposition progressive du sel pour l'influence de l'eau qui le tient en dissolution. Elle est

faible d'ailleurs, car elle répondrait seulement à la mise en liberté du vingt-cinquième de l'ammoniaque, qui était demeurée combinée dans les premiers moments de la dissolution.

5. Rappelons maintenant que les expériences développées de l'un de nous (*loco citato*) ont mis en évidence l'influence de l'eau sur les équilibres entre l'acide carbonique et l'ammoniaque et la distinction essentielle qui existe entre la tension de dissociation proprement dite des composés cristallisés et la séparation des acides et des bases opérée par l'eau dans les mêmes sels dissous : distinction que nos expériences actuelles vont appuyer sur de nouvelles preuves.

6. Soit d'abord le bicarbonate d'ammoniaque cristallisé. Nous avons opéré sur un échantillon aussi pur que nous ayons pu nous le procurer; il est surtout essentiel de le bien débarrasser de l'eau mère au sein de laquelle il a cristallisé; la moindre trace d'eau excédante exerçant une grande influence, comme il va être dit. La pureté du corps a été vérifiée par l'analyse, et l'échantillon a été conservé avec soin à l'abri de l'humidité atmosphérique. Mais on ne peut recourir à aucun procédé spécial pour l'amener à l'état de siccité absolue, attendu que les corps capables d'absorber la vapeur d'eau agissent aussi sur le gaz carbonique et sur le gaz ammoniac.

Pour mesurer la tension de dissociation du bicarbonate d'ammoniaque, deux procédés ont été mis en œuvre par nous, savoir : l'introduction des cristaux dans le vide barométrique et l'action d'un poids connu de cristaux, sur un courant absolument sec de divers gaz, tels que l'air, l'acide carbonique, l'ammoniaque.

7. Pour opérer dans le vide barométrique, il est indispensable de dessécher soigneusement le tube, la cuve, le mercure; la moindre trace d'humidité altérant complètement les résultats. Le sel doit être aussi employé en très

petits cristaux bien définis, afin d'éviter l'eau interposée.

Ces conditions étant rigoureusement observées, on opère par la méthode comparative des deux baromètres juxtaposés : l'un vide, l'autre contenant des cristaux, et on prolonge l'observation pendant plusieurs jours. En opérant ainsi, nous n'avons pas pu observer une tension de dissociation sensible, nous voulons dire atteignant 1 millimètre; les conditions de l'emploi des cristaux dans le tube barométrique ne comportant pas une plus grande précision. Nous indiquerons tout à l'heure un procédé plus délicat.

8. Nous avons également opéré dans des tubes barométriques, en plaçant les cristaux en présence des trois gaz suivants : air, acide carbonique, gaz ammoniac, tous trois parfaitement secs et pris sous une pression de deux tiers d'atmosphère : on employait toujours un tube témoin, absolument vide et juxtaposé.

Il n'y a pas eu accroissement sensible de tension, même après plusieurs jours, avec l'air et l'acide carbonique.

Avec le gaz ammoniac, il y a même eu une diminution de tension de 2^{mm} environ; diminution que nous attribuons à quelques traces d'humidité, dont la présence dans les cristaux ne peut guère être absolument évitée.

9. Pour constater ces résultats, les précautions les plus minutieuses sont indispensables. Dans nos premiers essais, le mercure et la cuve n'ayant pas été desséchés spécialement, nous avions observé des tensions notables et très diverses, telles que :

4^{mm} et 7^{mm} (dans deux essais simultanés) à.... 19°

et dans un autre essai, entrepris le lendemain,

36^{mm} à..... 18°,1

Ces tensions ne s'établissaient d'ailleurs que peu à peu, en quelques heures et même en un jour : ce qui montre qu'il s'agit, non d'air interposé, mais d'une réaction progres-

sive. Avec de gros cristaux, susceptibles de renfermer de l'eau interposée, nous avons également observé des tensions, progressivement accrues jusqu'à 34^{mm}.

Ces variations sont dues à la présence de traces d'eau.

10. On peut manifester l'action de celle-ci, d'une façon plus directe, en introduisant quelques gouttes d'eau, postérieurement aux cristaux, dans le tube barométrique. Dans un tube vide conjugué, on place une quantité d'eau à peu près égale : la différence de pression entre les deux tubes a été trouvée, par exemple, vers 18° :

	mm
Aussitôt	8,4
Après quelques minutes	10,4
Après un quart d'heure	18,4
Après 2 heures	34,4
Après 10 heures	61,0
Après 24 heures, la température s'étant abaissée	59,5

et la tension est demeurée ensuite voisine de cette valeur.

La tension limite dépend de la température.

Cette tension varie avec la quantité d'eau, à une même température. En effet, ayant ajouté un peu d'eau dans le même tube barométrique, nous avons observé :

	mm
Aussitôt	67,8
Après un quart d'heure	75,7
Après 24^h	122,3
Après 2 jours	131,7
Après 3 jours	135,0

L'expérience n'a pas été poussée plus loin. On a constaté seulement, par une analyse spéciale, que le gaz formé dans l'espace vide était principalement constitué par l'acide carbonique, l'eau retenant presque toute l'ammoniaque. On reviendra sur ce point.

11. La tension du bicarbonate d'ammoniaque pur et exempt de toute trace d'eau interposée est extrêmement

petite, d'après les expériences précédentes. Pour la définir avec plus de rigueur, nous avons employé un autre procédé. Nous avons pris un poids connu de sel pur, en cristaux petits et très nets, nous l'avons distribué dans un tube en U très étroit, de façon à faire occuper au sel une longueur d'un décimètre; et nous avons dirigé sur le sel un courant de divers gaz rigoureusement secs. La siccité de ces gaz a été vérifiée par la pesée de tubes témoins. L'emploi de bouchons en caoutchouc et de tubes un peu longs de cette substance doit être rigoureusement proscrit dans des expériences aussi délicates, à cause de son hygrométricité.

1° $0^{gr},9665$ de sel traversé par 4 litres d'air sec, en courant uniforme pendant trois heures, à 18°, ont perdu seulement $0^{gr},0050$.

Les produits recueillis au delà, dans un tube à ponce sulfurique, consistaient en :

AzH^3 (dosée consécutivement)..	$0^{gr},00025$
Eau.....	$0^{gr},00505$
Total.....	$0^{gr},0053$

La somme concorde avec $0^{gr},0050$.

On en conclut, par le calcul : CO^2 entraîné $= 0^{gr},00064$.

Ces chiffres montrent que les cristaux contenaient $\frac{1}{200}$ environ de leur poids d'eau interposée. Les traces d'ammoniaque et d'acide carbonique perdues doivent être attribuées à l'action de cette eau, plutôt qu'à la tension propre du sel.

2° Une expérience faite sur un autre échantillon de bicarbonate d'ammoniaque, pesant $0^{gr},9761$, avec 4 litres d'air, en trois heures, à 19°, a donné une perte de $0^{gr},0059$.

Le tube à ponce sulfurique avait augmenté de $0^{gr},0054$, renfermant $0^{gr},00022$ AzH^3.

La conclusion est la même.

3° Une autre expérience faite sur $0^{gr},5238$ de bicarbonate d'ammoniaque, dans un courant d'acide carbo-

nique sec, dont on a fait passer 10^{lit} en quatre heures, à 19°, a donné lieu seulement à une perte de $0^{gr},0010$. L'ammoniaque n'a pu être dosée, sa quantité étant trop faible.

4° Enfin, une expérience faite sur $1^{gr},1677$ de bicarbonate d'ammoniaque, dans un courant de gaz ammoniac sec, prolongé pendant une heure et demie, a donné une augmentation de $0^{gr},0017$, soit un millième : ce qui concorde avec l'essai barométrique similaire.

On conclut de toutes ces expériences que la tension du bicarbonate d'ammoniaque, dans un gaz inerte, ou en présence de l'acide carbonique sec, ou bien encore en présence du gaz ammoniac sec, est excessivement petite.

Elles ont été faites sur des poids de matières limités à dessein. En les augmentant, la perte devient un peu plus sensible; mais elle est toujours représentée dans sa partie essentielle par de l'eau.

5° Ainsi $8^{gr},2073$ de sel, traversés pendant deux heures par 7^{lit} d'acide carbonique, à 19°, ont perdu $0^{gr},025$.

6° 20^{gr} de sel, traversés pendant deux heures par 2^{lit} d'air, à 17°, ont perdu :

	gr
CO^2	0,025
AzH^3	0,010
HO	0,027

CO^2 et AzH^3 ont été dosés individuellement; HO par la pesée d'un tube à ponce sulfurique, dans laquelle l'ammoniaque a été dosée ensuite spécialement.

Dans cet essai, l'acide carbonique et l'ammoniaque ont été enlevés au sel dans les rapports du bicarbonate; l'eau, en grand excès relatif.

Dans un courant d'acide carbonique sec, on a obtenu des résultats analogues.

Tout ceci montre bien que le sel n'a été décomposé qu'en raison de la présence de traces d'eau interposées.

12. Cependant, le bicarbonate d'ammoniaque possède

une tension réelle, quoique excessivement faible. On peut la mettre en évidence, en plaçant ce sel à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique bouilli. Après vingt heures,

$14^{gr},8$ d'acide, en présence de $1^{gr},4558$ de sel, ont augmenté de $0^{gr},041$ ($H^2O^2 + AzH^3$); ce qui répond aussi à une formation de cristaux de bisulfate sur les parois de capsule contenant l'acide.

13. Mais, si l'acide carbonique et le gaz ammoniac n'entraînent pas de bicarbonate en proportion bien sensible, il en est autrement de l'eau, troisième composant du sel.

Distinguons à cet égard l'eau gazeuse et l'eau liquide.

Quand l'eau est entièrement gazeuse, il y a peu de différence. Ainsi $0^{gr},102$ de vapeur d'eau contenus dans 6^{lit} d'air humide, à 20°, air que l'on a fait passer sur 2^{gr} de bicarbonate d'ammoniaque cristallisé, pendant deux heures, ont entraîné seulement $0^{gr},0035$ de matière, aux dépens du sel mis en présence.

Mais le phénomène est rendu plus marqué en présence de l'eau liquide, dans le tube barométrique, ainsi qu'il a été dit. Il l'est plus encore dans les conditions suivantes.

(1) 5^{gr} de bicarbonate d'ammoniaque ayant été placés dans un cristallisoir fermé, au-dessus d'un vase à fond plat contenant 10^{cc} d'eau pure, la vapeur de celle-ci a réagi et l'on a trouvé dans l'eau, au bout de vingt-quatre heures :

$0^{gr},1692$ d'ammoniaque,

Soit 15,7 centièmes de la quantité totale.

(2) Une seconde expérience analogue a fourni, après deux jours :

23,1 centièmes de l'ammoniaque du sel.

(3) Une troisième expérience a fourni, après trois jours :

31,2 centièmes d'ammoniaque.

(4) Une quatrième expérience a fourni, après cinq jours :

39,2 centièmes d'ammoniaque.

Le bicarbonate solide a diminué de poids dans ces essais, sans changer de constitution, ni tomber en déliquescence.

Ainsi l'acide carbonique et l'ammoniaque, formés aux dépens du sel attaqué par la vapeur d'eau, se répandent dans l'atmosphère limitée du cristallisoir et se dissolvent en partie dans l'eau liquide, pour y reconstituer un carbonate. Mais le transport des trois composants du sel : acide carbonique, ammoniaque et eau, n'a pas lieu en proportion équivalente, simultanément du moins; il se fait d'ailleurs suivant des lois toutes différentes de celles qui répondraient au simple échange de l'ammoniaque, entre sa solution aqueuse et l'eau pure. Nous le montrerons bientôt par d'autres expériences, où nous étudierons plus en détail cette influence de l'eau.

14. En résumé, le rôle des trois composants du sel ammoniacal n'est pas le même dans sa dissociation : le gaz carbonique et le gaz ammoniac, même en grand excès, n'ayant pas une influence sensible sur la tension du bicarbonate, à la température ordinaire; tandis que l'eau liquide en détermine la décomposition, indépendamment des lois de la dissociation proprement dite du sel, et probablement en raison de ses combinaisons particulières avec le sel, dans son intégralité, ou avec ses composants.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION DU BICARBONATE D'AMMONIAQUE PAR L'EAU ET SUR LA DIFFUSION DE SES COMPOSANTS A TRAVERS L'ATMOSPHÈRE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

1. Dans la nature, c'est en général en présence de l'eau que l'ammoniaque et l'acide carbonique peuvent réagir,

au sein des terres, des eaux, de l'atmosphère. Il est donc nécessaire d'étudier séparément, d'une part, la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec, ce que nous venons de faire, et, d'autre part, la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau; ainsi que la diffusion de ses composants en présence de ce menstrue. Voici nos résultats sur ce second ordre de problèmes.

2. Nous avons employé deux dissolutions distinctes, l'une presque saturée, l'autre huit fois plus étendue. La solution concentrée avait été formée avec de l'eau et environ 124 grammes de sel cristallisé, le tout formant 1 litre; mais elle avait perdu rapidement au contact de l'atmosphère un douzième de son acide carbonique. Par suite, 25^{cc} de la liqueur contenaient, d'après dosage,

$$CO^2 = 1^{gr},591, \qquad AzH^3 = 0^{gr},665.$$

R = rapport équivalent entre l'acide et l'alcali = 1,85.

Ces 25^{cc} ont été placés dans un vase à fond plat, de surface égale à 70^{cq}, déposé lui-même dans un cristallisoir clos, au-dessus d'une capsule contenant 25^{cc} d'eau distillée. Le volume de l'air contenu dans le cristallisoir était égal à 722^{cc}.

On a disposé trois systèmes pareils, simultanément, vers 18° à 20°, chaque système étant formé de deux vases conjugués : l'un à eau pure, l'autre à carbonate d'ammoniaque dissous; et l'examen des systèmes ayant lieu à des intervalles de temps successifs.

Premier système : *Premier vase.*

État initial.....	25^{cc}	$CO^2 = 1^{gr},591$	$AzH^3 = 0^{gr},665$	R = 1,85
Après 2 jours.....	25^{cc}	$CO^2 = 1,1520$	$AzH^3 = 0,5556$	R = 1,60

Deuxième vase.

État initial.....	25^{cc}	Eau pure		
Après 2 jours.....	25^{cc}	$CO^2 = 0^{gr},3122$	$AzH^3 = 0^{gr},1104$	R = 2,1

CO^2 total dans les 2 vases = $1^{gr},4651$; $AzH^3 = 0^{gr},666$,
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) = $0^{gr},1259$; AzH^3 négligeable.

Deuxième système : *Premier vase.*

Après 5 jours..... 25^{cc} $CO^2 = 0^{gr},9584$ $AzH^3 = 0^{gr},4544$ $R = 1,62$

Deuxième vase.

Après 5 jours..... 25^{cc} $CO^2 = 0^{gr},4682$ $AzH^3 = 0^{gr},2086$ $R = 1,73$

CO^2 total dans les 2 vases $= 1^{gr},4266$; $AzH^3 = 0^{gr},6626$,
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) $= 0^{gr},1644$; AzH^3 très petite.

Troisième système : *Premier vase.*

Après 8 jours..... 25^{cc} $CO^2 = 0^{gr},7998$ $AzH^3 = 0^{gr},3778$ $R = 1,63$

Deuxième vase.

Après 8 jours..... 25^{cc} $CO^2 = 0^{gr},6173$ $AzH^3 = 0^{gr},2866$ $R = 1,66$

CO^2 total dans les 2 vases $= 1^{gr},4171$; $AzH^3 = 0^{gr},6644$,
CO^2 dans l'atmosphère (calculé) $= 0^{gr},1739$; AzH^3 très petite.

On n'a pas poussé plus loin, regardant comme évident qu'au bout d'un temps suffisant la répartition deviendrait uniforme. Mais on voit qu'après deux jours un cinquième de l'ammoniaque seulement avait passé d'un vase à l'autre; après cinq jours, un tiers. L'acide carbonique, au début, passe en proportion plus forte que l'ammoniaque, et la liqueur absorbante renferme d'abord les deux gaz dans la proportion du bicarbonate : nous retrouverons le même fait avec la liqueur étendue. Mais ce rapport ne saurait se maintenir indéfiniment.

Quoi qu'il en soit, il paraît résulter de cette opération que l'eau pure, mise en présence d'une atmosphère renfermant de petites quantités d'ammoniaque et une dose relativement plus forte d'acide carbonique, tend à reformer de préférence du bicarbonate; ce qui paraît explicable par la tension beaucoup plus forte que l'acide carbonique conserve dans l'atmosphère, en raison de sa moindre solubilité.

Examinons la répartition des deux gaz, séparément, entre l'eau et l'atmosphère ambiante contenue dans cha-

cun des trois systèmes. Le rapport des volumes d'eau (50^{cc}) et d'air (722^{cc}) était 1 : 14,4 sensiblement.

Si l'acide carbonique total avait été réparti entre ces deux espaces suivant la loi de Dalton, il n'aurait dû en rester qu'un seizième environ dans les liqueurs. Tandis qu'en fait celles-ci en ont retenu, même après huit jours, les huit neuvièmes; un neuvième seulement ayant passé dans l'atmosphère limitée qui les entourait.

De même pour l'ammoniaque et l'eau pure : étant donnés les volumes employés et la solubilité normale du gaz ammoniac, l'atmosphère ambiante des vases aurait dû prendre environ la quarante-cinquième partie de ce gaz, soit $0^{gr},014$ environ; tandis que la dose observée après cinq jours, ou huit jours, ne s'est pas élevée au delà de $0^{gr},002$ à $0^{gr},003$.

Il résulte de ces déterminations que l'on ne saurait appliquer à la diffusion de l'ammoniaque, passant de l'eau à l'air, en présence d'un excès d'acide carbonique, les calculs fondés sur les échanges gazeux qui se produiraient en l'absence d'un corps capable de s'unir à l'ammoniaque. L'équilibre développé en présence de l'acide carbonique tend à laisser dans l'eau une dose relative d'ammoniaque beaucoup plus considérable que ces calculs ne le supposent.

La vitesse de la diffusion de l'ammoniaque pure est également très différente de celle de l'ammoniaque associée à l'acide carbonique. Pour nous en rendre compte, nous avons opéré comparativement, en plaçant dans des systèmes analogues aux précédents :

Quatrième système. — 25^{cc} d'une solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque à peu près identique à la précédente

$$(CO^2 = 1,591;\ AzH^3 = 0,658)$$

et 25^{cc} d'eau pure.

Cinquième système. — 25^{cc} de cette même solution et 25^{cc} d'acide sulfurique titré;

Sixième système. — 25° d'une solution d'ammoniaque pure renfermant une dose d'ammoniaque très voisine (0^{gr},627) et 25^{cc} d'eau pure;

Septième système. — 25^{cc} de cette solution d'ammoniaque et 25^{cc} d'acide sulfurique titré.

L'espace vide était de 722^{cc} environ.

Voici les résultats obtenus au bout de vingt heures, à une température voisine de 18° à 20°. On a dosé seulement l'ammoniaque.

Quatrième système : *Solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr		
État initial 25^{cc} : AzH^3 =	0,658	0,0	0,0
Après 20^{h} : En présence de l'eau pure, 25^{cc}...	0,625	0,033	Négligeable.

Cinquième système : *Solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque et acide titré.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr		
État initial 25^{cc} : AzH^3 =	0,658	0,0	0,0
Après 20^{h} : En présence de l'acide titré, 25^{cc}..	0,609	0,048	»

Sixième système : *Solution d'ammoniaque pure de titre voisin et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr		
État initial 25^{cc} : AzH^3 =	0,627	0,0	0,0
Après 20^{h} : En présence de l'eau pure, 25^{cc}...	0,309	0,306	0,012

Septième système : *Solution concentrée d'ammoniaque et acide titré.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr		
État initial 25^{cc} : AzH^3 =	0,627	0,0	0,0
Après 20^{h} : En présence de l'acide titré, 25^{cc}..	0,011	0,617	Négligeable.

Ainsi, après vingt heures, la répartition de l'ammoniaque pure entre les deux vases remplis d'eau était sensi-

blement uniforme, et la dose diffusée dans l'atmosphère correspondante était conforme aux lois de la solubilité de ce gaz.

Au contraire, dans le même temps, un vingtième seulement de l'ammoniaque avait passé de la solution de bicarbonate dans l'eau pure, l'atmosphère correspondante n'en retenant que des traces.

L'acide carbonique d'ailleurs passe en dose relativement plus forte dans la solution la plus diluée; car l'analyse a donné, dans une expérience analogue :

Huitième système : *Solution de bicarbonate d'ammoniaque et eau.*

Rapport équivalent initial.... 1,85

		1er vase.	2e vase.
		gr	gr
Plus tard.....	CO^2.....	1,1185	0,1134
	AzH^3....	0,6092	0,0451
Rapport équivalent final.....		1,54	1,94

Ceci est conforme aux observations précédentes.

Enfin les expériences faites en présence de l'acide sulfurique titré montrent que cet acide exerce une influence toute différente sur une solution de bicarbonate d'ammoniaque et sur une solution aqueuse d'ammoniaque pure.

En effet, d'après les essais précédents, cette dernière solution (7e *système*), ne retenait plus qu'un centième et demi d'alcali au bout de vingt heures; l'absorption de l'ammoniaque par un acide fixe, qui en anéantit la tension, accélérant la diffusion de cet alcali.

Au contraire, dans le même temps (5e *système*), la solution du bicarbonate d'ammoniaque a cédé à l'acide sulfurique à peine plus d'ammoniaque qu'à l'eau pure : ce qui est une nouvelle preuve de la faible tension de cet alcali, en présence d'un excès d'acide carbonique gazeux. Avec

des solutions plus étendues, nous avons observé que cette différence s'efface encore plus complètement.

Il est essentiel d'ajouter que ce sont là les conditions normales des échanges naturels entre l'air et les eaux naturelles.

3. Donnons maintenant les résultats obtenus avec une solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque, soumise à des épreuves analogues, suivant les mêmes rapports de volumes, et toujours vers 18° à 20°.

Cette solution renfermait dans 25^{cc} de liqueur : environ 0^{gr},400 de bicarbonate cristallisé ; le rapport équivalent de l'acide carbonique à l'alcali dissous était sensiblement 2 : 1, comme l'analyse l'a montré.

Voici d'abord les expériences progressives :

Neuvième système.

		1er vase.	2e vase.	Atmosphère (722^{cc})
État initial : 25^{cc} renfermant.	CO^2.....	0^{gr},2257	25^{cc} eau pure	0,0
	AzH^3....	0^{gr},0842		
Rapport équivalent...		2 sensiblement.		
Après 20^{h}.....	CO^2.....	0^{gr},1409	0^{gr},0115	0^{gr},0433
	AzH^3....	0^{gr},0669	0^{gr},0173	Négligeable.
Rapport équivalent...		1,6	1,9	

Dixième système : *Même état initial que le précédent.*

Après 5 jours..	CO^2.....	»	0^{gr},0769	» »
	AzH^3....	0^{gr},0522	0^{gr},0325	Négligeable.
Rapport équivalent.....			1,84	

Onzième système : *Même état initial que les deux précédents.*

Après 7 jours..	CO^2.....	0^{gr},1015	0^{gr},0867	0^{gr},0375
	AzH^3....	0^{gr},0456	0^{gr},0382	Négligeable.
Rapport équivalent. .		1,76	1,76	

Citons aussi les expériences faites comparativement avec une solution d'ammoniaque de même titre ; les deux li-

queurs (25^{cc}) étant pareillement mises en présence : de l'eau pure d'une part (25^{cc}), de l'acide sulfurique étendu d'autre part; cela dans un espace limité, contenant 722^{cc} d'air, vers 18° à 20°, et pendant vingt heures.

Douzième système : *Solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.
	gr	gr
État initial 25^{cc} : AzH^3	0,084	0,0
Après 20^h : En présence de l'eau, 25^{cc}.	0,075	0,010

Treizième système : *Solution étendue de bicarbonate d'ammoniaque et acide étendu.*

	1er vase.	2e vase.
	gr	gr
État initial 25^{cc} : AzH^3	0,084	0,0
Après 20^h : En prés. de l'acide titré, 25^{cc}	0,073	0,010

Quatorzième système : *Solution d'ammoniaque pure de titre voisin et eau pure.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr	gr	
État initial 25^{cc} : AzH^3	0,083	0,0	0,0
Après 20^h : En prés. de l'eau, 25^{cc}	0,041	0,040	0,002

Quinzième système : *Solution d'ammoniaque pure et acide.*

	1er vase.	2e vase.	Atmosphère.
	gr	gr	
État initial 25^{cc} : AzH^3	0,083	0,00	0,00
Après 20^h : En présence de l'acide titré, 25^{cc}.	0,010	0,074	Négligeable.

Ces résultats sont conformes de tous points avec ceux qui ont été fournis par des solutions plus concentrées.

1° Le sel ammoniacal n'était pas encore réparti uniformément entre les deux volumes d'eau, même après sept jours.

2° Le transport apparent a eu lieu de même, dans des

proportions voisines du bicarbonate au début, pour la liqueur la plus étendue.

3° Les liqueurs réunies ont retenu les quatre cinquièmes de l'acide carbonique; au lieu d'en abandonner la majeure partie à l'atmosphère du vase.

4° Elles ont gardé la quasi-totalité de l'ammoniaque, au lieu d'en céder une fraction notable à cette atmosphère.

5° Enfin, au bout de vingt heures, la solution de bicarbonate avait cédé à l'eau un huitième seulement de son ammoniaque et, sensiblement, la même dose relative à l'acide sulfurique : ce qui est caractéristique.

Au contraire, la solution d'ammoniaque pure de même titre avait partagé également avec l'eau son alcali; tandis qu'elle en avait cédé à l'acide sulfurique la majeure partie.

Tous ces faits concourent à établir qu'en présence d'un excès d'acide carbonique le transport de l'ammoniaque, à travers l'atmosphère et jusqu'à une liqueur aqueuse, se fait suivant des lois toutes différentes de celles qui régissent le transport de l'ammoniaque en présence d'un gaz inerte. Tandis que ce dernier est réglé par la tension des dissolutions aqueuses d'ammoniaque; au contraire le transport en présence de l'acide carbonique ne dépend pas, pour sa portion principale du moins, de la tension de l'ammoniaque totale du sel, assimilée à la tension de cet alcali pur; mais elle dépend surtout de la tension comparative de l'acide carbonique, dans les liqueurs et dans l'atmosphère qui le retient. En un mot, c'est la diffusion de l'acide carbonique qui règle la décomposition par l'eau du bicarbonate d'ammoniaque et, par suite, le transport de l'ammoniaque. Ce sont là des données capitales pour l'étude, même purement physique, et indépendamment de la végétation, des phénomènes qui président à la circulation des gaz entre le sol, les eaux et l'air atmosphérique.

RECHERCHES SUR LES PHOSPHATES;

PAR M. BERTHELOT.

1. En poursuivant l'étude des équilibres entre l'ammoniaque et la magnésie, vis-à-vis de l'acide phosphorique, j'ai été conduit à reprendre l'examen des phosphates, sels des plus intéressants pour la mécanique chimique, à cause de la polybasicité de l'acide phosphorique et du caractère dissemblable que présentent les trois degrés successifs de sa saturation par les bases. Qu'il me soit permis de rappeler à cet égard nos recherches faites en commun avec M. Louguinine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 23; 1876), la vérification de cette triple limite de saturation par les réactions des matières colorantes, d'après M. Joly et M. Engel, et la théorie thermique que j'en ai donnée (même Recueil, 6e série, t. VI, p. 506).

Voici de nouvelles observations relatives aux doubles décompositions, lesquelles révèlent dans les phosphates tribasiques insolubles l'existence de deux états distincts : l'un colloïdal, amorphe, instable, répondant à la constitution multiple des phosphates solubles; l'autre cristallisé, stable, formé avec un dégagement de chaleur plus considérable et dans lequel les trois équivalents basiques semblent au contraire jouer le même rôle. Ce n'est pas tout : lorsqu'on laisse les phosphates précipités en contact avec la solution de chlorure de sodium, en présence de laquelle ils ont pris naissance, il arrive souvent, d'après les recherches récentes de M. Joly, qu'ils ne tardent pas à éprouver un nouveau changement, en se transformant en certains sels doubles très caractéristiques, lesquels répondent à la fois à la plus grande stabilité et au dégagement de chaleur maximum.

Dans l'étude de ces faits, je commencerai par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque, qui met en évidence certaines notions utiles pour l'interprétation des phénomènes, aussi bien avec les phosphates insolubles qu'avec les phosphates solubles.

2. *Phosphate de soude et chlorhydrate d'ammoniaque.*

Le phosphate trisodique donne lieu avec le sel ammoniac à une absorption de chaleur considérable et qui varie suivant les proportions relatives des deux sels mis en présence. J'ai trouvé (2 essais pour chaque mesure) :

		Cal
$PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit}) + 3\,AmCl(1^{éq} = 1^{lit})$	à 12°,5.	— 5,96
$PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit}) + 2\,AmCl(1^{éq} = 2^{lit})$	à 12°,6.	— 5,63
$PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit}) + AmCl(1^{éq} = 2^{lit})$	à 12°,5.	— 4,84
$PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit}) + \frac{1}{2}\,AmCl(1^{éq} = 2^{lit})$	à 12°,5.	— 2,62

Cette absorption de chaleur résulte d'une double décomposition, en vertu de laquelle le chlore s'unit au sodium pour former le chlorure de sodium, qui est le composé le plus stable; tandis que l'acide phosphorique s'unit à l'ammoniaque pour former du phosphate d'ammoniaque : ce dernier se trouvant décomposé ou dissocié en présence de l'eau, à un degré beaucoup plus avancé que le phosphate de soude initial.

En effet, le système

$$PO^8Na^3 + 3\,AmCl,$$

changé en

$$PO^8Am^3 + 3\,NaCl$$

dans l'état dissous [1], doit absorber, d'après les données antérieures,

$$(23,3 + 41,1) - (33,6 + 37,2) = -6^{Cal},4;$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 26 et 28.

valeur qui ne diffère pas notablement de — 5,96; surtout si l'on tient compte de la multiplicité des données et des différences de température et de concentration relatives à chacune d'elles.

Avec $PO^8Na^3 + 2\,AmCl$, on a presque le même chiffre, parce que le phosphate d'ammoniaque dissous ne constitue guère qu'un sel bibasique (*loco citato*).

Avec $PO^8Na^3 + AmCl$, on a trouvé.....		$-4^{Cal},8$
	Calculé..	$-5^{Cal},3$
Avec $PO^8Na^3 + \frac{1}{2}\,AmCl$, on a trouvé.....		$-2^{Cal},6$
	Calculé..	$-2^{Cal},9$

Toutes ces transformations sont donc, sinon totales, du moins fort avancées.

L'explication de ces effets est analogue à celle que j'ai donnée pour la formation du carbonate d'ammoniaque dissous, dans la réaction des carbonates alcalins sur les azotate, sulfate, chlorhydrate d'ammoniaque (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 712).

D'une part, la soude libre, résultant de l'état actuel de décomposition du phosphate trisodique par l'eau, décompose le sel ammoniac, en formant du chlorure de sodium et de l'ammoniaque libre. Celle-ci n'étant pas apte à saturer d'une manière stable la 3e basicité de l'acide phosphorique, la décomposition du phosphate trisodique par l'eau se renouvelle, jusqu'à ce qu'il ne subsiste plus dans la liqueur qu'un phosphate stable vis-à-vis de l'eau.

D'autre part, l'état de dissociation partielle du chlorhydrate d'ammoniaque laisse libre une quantité très petite, mais réelle, d'acide chlorhydrique, lequel attaque le phosphate de soude; la saturation de cet acide permet à la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque de se renouveler, et ainsi de suite, jusqu'à une décomposition du phosphate sodique presque complète, attendu que l'hydra-

cide décompose même le phosphate monosodique (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 37, 39, 41).

Venons aux sels insolubles.

3. *Phosphates de magnésie.*

Le sulfate de magnésie, ou le chlorure de magnésium, mêlé avec le phosphate trisodique, produit aussitôt un précipité colloïdal, gélatineux, avec abaissement de température. Le thermomètre demeure fixe deux ou trois minutes; puis il remonte de nouveau en cinq à six minutes, beaucoup au-dessus de son point de départ, et reste stationnaire; en même temps le précipité se dépose à l'état cristallisé.

Commençons par l'action du sulfate de magnésie.

On a opéré en suivant deux marches différentes, au point de vue de l'ordre relatif des mélanges :

1° PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $3SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13° :

1er effet, en 2^{min}	$-4^{Cal},86$
2e effet (après 5^{min})	$+12^{Cal},98$
Total	$+8^{Cal},12$

2° Dans un ordre inverse :

Avec le sulfate :

$3SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$),

1er effet	$-4^{Cal},86$, puis	$+12^{Cal},98$
	Somme :	$+8^{Cal},12$

ce qui concorde.

D'autre part, j'ai obtenu avec le chlorure :

PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $3MgCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$),

en 2^{min}, à 10°	$-4^{Cal},44$, puis	$+12^{Cal},18$
	Somme :	$+7^{Cal},74$

Si l'on admet que le produit final est d'abord et demeure du phosphate trimagnésique, hypothèse que je fais sous toutes réserves, on en conclurait :

PO^8H^3 dissous $+ 3(MgO, HO)$, vers 10° à 13° :

D'après le sulfate :

D'abord : $(+33,6 + 46,8 - 4,8 - 47,1) = +28^{Cal},5$
Puis ..... $+41^{Cal},5$

D'après le chlorure :

D'abord : $(+33,6 + 41,1 - 4,4 - 41,1) = +29^{Cal},2$
Puis ..... $+41^{Cal},4$

Ainsi le phosphate colloïdal tribasique répondrait à $+28^{Cal},9$ (moyenne).

Le phosphate cristallisé tribasique, à $+41^{Cal},5$.

L'inégalité des deux nombres résulte à la fois du passage du précipité de l'état colloïdal à l'état cristallisé, et de l'état différent de combinaison de la base et de l'eau dans ces deux états. Il est possible, en outre, qu'il se forme finalement un phosphate double cristallisé, comme avec les terres alcalines; auquel cas le nombre $+41^{Cal},5$ s'appliquerait à ce sel double.

Ces résultats sont conformes, mais avec des valeurs bien plus fortes, à ceux que j'ai déjà signalés pour les carbonates terreux, le soufre et beaucoup de sels.

4. Le phosphate bisodique (ordinaire) donne lieu à des effets analogues, mais moins étendus :

$2SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans PO^8Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$) à 12°,
absorbe en 1^{min} ..... $-0^{Cal},79$
Puis dégage en 5^{min} ..... $+1^{Cal},80$
Somme : $+1^{Cal},01$

S'il se formait simplement un phosphate bimagnésique, on aurait

PO^8H^3 étendu $+ 2(MgO, HO)$, d'abord $+25^{Cal},3$, puis $+27^{Cal},1$.

On sait que ce phosphate cristallise, en effet, dans de telles conditions : Graham l'a analysé. Cependant le phénomène paraît plus compliqué, en raison de la formation

des sels doubles et du changement de saturation de l'acide phosphorique. Sans m'engager dans sa discussion, je remarquerai que les écarts thermiques sont bien moindres qu'avec le phosphate tribasique, circonstance liée, comme il va être dit, avec l'état plus avancé de décomposition du phosphate trisodique par l'eau. Pour la caractériser d'une façon plus générale, étudions les autres phosphates alcalino-terreux.

5. *Phosphate de baryte.*

On obtient d'abord un phosphate colloïdal avec absorption de chaleur; puis le système cristallise en dégageant une grande quantité de chaleur. Pour pouvoir mesurer le premier phénomène, il faut verser le phosphate trisodique dans le chlorure de baryum. Si l'on opère dans un ordre inverse (chlorure versé dans le phosphate), les mêmes changements se manifestent, mais trop rapidement pour que la chaleur de formation du composé colloïdal puisse être mesurée; celle du composé cristallisé, au contraire, échappe à la mesure avec le premier mélange, parce qu'elle est trop lente. On doit donc opérer des deux manières, si l'on veut étudier les deux états.

Premier mode opératoire :

PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $3BaCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à $10^\circ,4$.
Phosphate colloïdal ..... $+ 0,00$
Formation du précipité cristallisé en 6^{min}, non terminée ..... $+ 15^{Cal},3 + \alpha$

Second mode, inverse du premier :

$3BaCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$), à $10^\circ,2$.
1er phénomène, trop rapide pour être mesuré
2e phénomène (4^{min}) : $+ 16^{Cal},16$.

On déduit de ces nombres :

PO^8H^3 étendu $+ 3BaO$ dissous : Phosphate colloïdal : $+ 34^{Cal},2$

Quant au phosphate cristallisé, ce n'est pas un phosphate tribarytique, comme on aurait pu le croire tout d'abord; mais, d'après les travaux récents de M. Joly, c'est un phosphate bibarytique et monosodique, résultant d'une action régressive, opérée entre le phosphate colloïdal et le chlorure de sodium resté dans les liqueurs.

On aura donc, d'après mes nombres :

PO^8H^3 étendu + 2BaO étendu + NaO étendu..... $+ 50^{Cal},4$

M. Joly donne $+ 50^{Cal},8$.

Cependant il existe en outre un phosphate tribarytique grenu, cristallin, que l'on obtient, par exemple, en neutralisant l'acide phosphorique dissous par une solution aqueuse de baryte. De là des variations singulières dans la chaleur de neutralisation de l'acide phosphorique libre par la baryte, variations reconnues par M. Louguinine et par moi dans des mesures directes, mais que nous avions cru devoir attribuer à des erreurs de calculs, faute de réussir à les expliquer. En effet, nous avions observé (*Annales de Chimie,* 5e série, t. IX, p. 33; 1876)

Pour 3BaO suivant : $+ 38^{Cal},9$;

tandis qu'en répétant cette mesure en 1879, j'avais obtenu seulement (même Recueil, 5e série, t. XVII, p. 135) : $+ 30^{Cal},4$.

M. Joly a obtenu également par saturation directe $+ 32^{Cal},1$ par le phosphate gélatineux, et $+ 39^{Cal},5$ par le phosphate cristallin.

Ces discordances, en effet, doivent être attribuées à la constitution différente du sel insoluble, lequel peut être : soit un phosphate tribarytique colloïdal, soit un phosphate tribarytique cristallisé, soit un phosphate sodicobibarytique cristallisé.

La même explication s'applique, je crois, aux grandes diversités observées récemment par M. Blarez entre la

chaleur de neutralisation des arséniates de baryte, comparés aux phosphates. Peut-être y aurait-il lieu de vérifier, dans le cas de la formation des sels insolubles, si les indications des virages par coloration ne sont pas modifiées par ces circonstances, et surtout par la présence de quelques traces de phosphate insoluble, préexistant ou formé par accident sur un point, laquelle suffit parfois pour amener immédiatement le système à l'état cristallin. Dans les mesures calorimétriques, il faut avoir grand soin de laver, après chaque opération, tous les vases, thermomètres et ustensiles, avec l'acide chlorhydrique, pour éviter les moindres germes de cristaux.

Observons encore que le phosphate tribarytique cristallisé est formé avec un dégagement de chaleur plus grand, de 7^{Cal} environ, que le phosphate colloïdal. Le premier système se change dans le second, en tendant vers son maximum thermique; il y demeurerait, s'il ne se trouvait pas en présence du chlorure de sodium. Mais l'existence de ce sel détermine la formation d'un phosphate double, formé avec un dégagement de chaleur plus considérable encore. Le système se transforme ainsi de nouveau, conformément au principe du travail maximum, et avec une dissipation toujours croissante de son énergie intérieure.

6. *Phosphate de strontiane.*

Un premier état colloïdal se manifeste, lorsqu'on verse le phosphate trisodique dans le chlorure de strontiane; puis le système cristallise lentement. En opérant dans un ordre inverse, l'état colloïdal est plus fugace, la cristallisation plus vite achevée.

Premier mode opératoire :

PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$) versé dans $3SrCl$ ($1^{éq} = 2^{Cal}$) à $10^{\circ},2$. État colloïdal (durée 4^{min}).....	$-1^{Cal},76$
Puis le précipité cristallise; mais la transformation n'est pas finie après 20^{min}.....	$+12^{Cal},72 + \alpha$

Second mode opératoire, inverse :

$3\,SrCl(1^{éq} = 2^{Cal})$ versé dans $PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit})$ à 10°. État colloïdal.....	$-\ 1^{Cal},82$	$+\ 14^{Cal},18$
Le précipité cristallise; après 15^{min} à 20^{min} tout est fini.....	$+\ 16^{Cal},00$	

Le précipité cristallisé est, d'après M. Joly, un sel double, un phosphate sodicodistrontianique, résultant de l'action lente du phosphate tristrontianique colloïdal sur le chlorure de sodium dissous.

On conclut des données ci-dessus :

PO^8H^3 étendu $+\ 3\,SrO$ dissous. État colloïdal.. $+\ 32^{Cal},7$

Ce chiffre est voisin de la valeur $+\ 30^{Cal},3$ obtenue par saturation directe (1879). M. Joly a obtenu de même $+\ 31^{Cal},9$.

Quant à l'état cristallisé, il conduit à l'expression suivante :

PO^8H^3 dissous $+\ 2\,SrO$ dissoute $+\ NaO$ étendu..... $+\ 48^{Cal},7$

et même un peu plus, la transformation n'étant pas achevée.

M. Joly a donné : $50^{Cal},4$.

7. *Phosphate de chaux.*

Avec le phosphate de chaux tribasique, je n'ai réussi à observer que l'état colloïdal ; non que l'état cristallisé n'existe pas, car on a signalé dans les guanos un minéral cristallisé de cette composition (*ornithite?*). Mais la transformation serait trop lente et ne se produirait que dans des conditions spéciales.

J'ai observé en fait :

$PO^8Na^3(1^{mol} = 6^{lit}) + 3\,CaCl(1^{éq} = 2^{lit})$, à 10°,2. $-\ 2^{Cal},46$

On en déduit :

	Cal
PO^8H^3 étendu + 3 Ca O dissous. Sel colloïdal.....	+ 32,00
M. Joly a trouvé.....	+ 32,4
La détermination directe avec des liqueurs plus diluées m'avait fourni autrefois.....	+ 30,4

8. *Phosphate de manganèse.*

J'ai encore étudié la formation du phosphate trimanganique, à cause de l'analogie des oxydes de manganèse et de magnésium.

Dans PO^8Na^3 ($1^{mol} = 6^{lit}$), on verse 3 Mn Cl ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 10°,5. État colloïdal (2^{min}).....	$-4^{Cal},97$	$-1^{Cal},7$
État final, cristallisé, après 9^{min}.....	$+3^{Cal},27$	

On en conclut :

PO^8H^3 étendu + 3(Mn O, HO) = Phosphate bibasique colloïdal.....	$+22^{Cal},9$

Quant à l'état cristallisé, c'est sans doute un sel double.

9. En résumé :

1° Les phosphates alcalino-terreux insolubles, obtenus par double décomposition au moyen du phosphate de soude tribasique, sont susceptibles de plusieurs états distincts, l'un colloïdal, gélatineux, renfermant une grande quantité d'eau retenue par le sel proprement dit; l'autre cristallisé, renfermant aussi de l'eau combinée, mais en moindre proportion. Enfin, le sel tribasique gélatineux, maintenu en présence du chlorure de sodium que contient la liqueur où il s'est formé, se transforme parfois en sel double, cristallisé, formé par un équivalent de soude et deux équivalents de terre alcaline.

2° La formation du phosphate colloïdal par précipitation est accompagnée par une absorption de chaleur, suivie d'un dégagement très considérable, qui répond à la

fois à la cristallisation et aux changements survenus dans l'état de combinaison de l'acide avec les bases, et dans l'état de combinaison du sel résultant avec l'eau.

3° Les chiffres observés permettent de préciser davantage. En effet, les chaleurs de formation du phosphate précipité, dans l'état initial :

Soit + 32,2 ou 34,2 pour la baryte,
+ 32,7 pour la strontiane,
+ 32,0 pour la chaux,
+ 28,9 pour la magnésie, etc.

correspondent avec la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique dissous,

soit + 33,6.

Les écarts sont de l'ordre de grandeur de ceux qui existent entre les chaleurs de neutralisation pour les sels solubles, les chlorures, par exemple, des mêmes métaux.

On est donc conduit à admettre que l'état initial du précipité colloïdal répondrait jusqu'à un certain point à celui du sel soluble dont il dérive : on observe ici cette tendance initiale des systèmes en transformation à la conservation du type moléculaire, tendance que j'ai eu l'occasion de constater plus d'une fois, par exemple dans la précipitation de l'iodure et du bromure d'argent (*Annales de Chimie*, 5e série, t. XXIX, p. 276).

4° Cependant le nouveau phosphate, tout en restant dans le même type, peut se trouver dissocié, avec mise en liberté de base, en proportion supérieure à celle qui était libre dans le phosphate trisodique. De là une absorption de chaleur, nulle pour le sel barytique, la baryte étant à peu près comparable aux alcalis proprement dits, mais particulièrement sensible avec les sels de magnésie, plus faciles à dissocier. Cette première absorption de chaleur s'explique de la même manière que celle que l'on observe

avec le chlorhydrate d'ammoniaque et les phosphates solubles.

5° Dans le phosphate trisodique dissocié, le troisième et même le deuxième équivalent de base sont combinés moins intimement que le premier, parce qu'ils répondent à une fonction chimique différente et sont en partie séparables de l'acide par l'action décomposante du dissolvant. Il en est sans doute de même pour les phosphates terreux, dans le premier moment. Cette diversité de fonction et cet état imparfait de combinaison de la base concourent à maintenir le corps à l'état colloïdal. D'après ses propriétés et son étude microscopique, un tel état ne saurait être confondu avec celui d'un simple mélange mécanique des phosphates bibasiques ou tribasiques cristallisés, avec la base terreuse, également cristallisée, qui se précipite simultanément. Le fait même de l'entraînement dans le précipité d'une dose de base supérieure à trois équivalents, pendant la saturation de l'acide phosphorique par un excès des terres alcalines (*Annales de Chimie*, 5e série, t. IX, p. 35), montre également qu'il ne s'agit ici ni d'un mélange mécanique, ni d'une combinaison tribasique normale. Ce sont en réalité des composés répondant par leurs degrés supérieurs à une fonction polyalcoolique de l'acide phosphorique, plutôt qu'à la fonction acide proprement dite.

6° Mais la combinaison de l'acide avec les derniers équivalents de base dans le précipité peut changer de caractère ; elle devient parfois plus intime, la saturation alcoolique se changeant en une saturation nouvelle, de l'ordre de celle des acides tribasiques normaux : c'est ce que montrent la grandeur et la valeur numérique même du nouveau dégagement de chaleur. S'il ne s'agissait que du passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé et de la fixation de l'eau de cristallisation, les effets thermiques seraient bien moindres, d'après toutes les mesures connues,

relatives aux faits de ce genre : la dose d'eau combinée diminue d'ailleurs pendant le passage de l'état colloïdal à l'état cristallisé. Au contraire, il se dégage 7 à 8^{Cal} environ dans la cristallisation du phosphate tribarytique. Par suite, la chaleur totale de formation de ce sel par l'acide phosphorique et la baryte, soit $+ 13^{Cal} \times 3$, approche de devenir triple de la chaleur de neutralisation des composés normaux monobasiques; c'est-à-dire que la triple basicité de semblables phosphates cristallisés devient pareille dans tous ses degrés : le système tend ainsi vers une stabilité définitive, répondant, comme toujours, au maximum thermique.

SUR LE PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai défini, dans mes précédents Mémoires, l'action de l'ammoniaque sur les sels magnésiens, avec formation d'une base complexe, comparable aux alcalis les plus puissants, et j'ai établi par des mesures thermiques l'existence de deux états successifs, colloïdal et cristallisé, pour les phosphates terreux, spécialement pour le phosphate de magnésie; je vais poursuivre cette étude sur le phosphate double ammoniaco-magnésien et préciser les conditions de la formation de ce composé dans l'analyse chimique.

Cherchons-en d'abord la chaleur de formation, en faisant agir l'ammoniaque sur le phosphate bimagnésien, ou plus exactement sur un mélange de phosphate bisodique et d'un sel magnésien. Nous pouvons opérer sur le pré-

cipité colloïdal, ou sur le précipité devenu cristallisé :

		Cal
(1)	On verse $2SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, dans PO^8Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$).....	— 0,68
	On ajoute aussitôt AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), 1er précipité colloïdal, qui se transforme immédiatement en cristaux après quelques minutes.....	+15,35
(2)	On verse $2MgCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, dans PO^8Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$).....	— 0,95
	On ajoute aussitôt AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), 1er précipité colloïdal, qui se transforme rapidement en cristaux après cinq minutes.....	+15,42

Le changement avec le chlorure a été un peu plus lent qu'avec le sulfate. Au bout d'une demi-minute, temps suffisant pour que le thermomètre ait atteint un terme très approché de l'équilibre, la chaleur dégagée était seulement de $+ 3^{Cal},00$: c'est le terme le plus voisin de l'état colloïdal initial qui ait pu être mesuré.

Sans en fournir une évaluation précise, on voit cependant que cet état existe avec le phosphate ammoniaco-magnésien, aussi bien qu'avec les phosphates de magnésie, de baryte, de strontiane et de chaux; il se produit à partir du phosphate bimagnésien colloïdal; enfin l'intervalle thermique qui le sépare de l'état cristallisé surpasse $+ 12^{Cal},4$, c'est-à-dire qu'il est du même ordre de grandeur qu'avec le phosphate trimagnésien ($+ 13^{Cal},0$).

		Cal
(3)	En versant le phosphate bisodique dans le sulfate de magnésie.....	— 0,93 (colloïdal)
	puis l'ammoniaque, les changements ont été trop prompts pour permettre de mesurer autre chose que l'état final.	+15,44

Soit maintenant l'expérience faite avec le phosphate bimagnésien cristallisé :

		Cal
(4)	Dans $2MgCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), on verse PO^8Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$), à 10°; il se produit un refroidissement.....	— 1,0
	suivi, en dix minutes, d'un échauffement.....	+ 1,69
	On ajoute alors AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui dégage à l'instant.....	+14,70

Ainsi le phosphate ammoniaco-magnésien, lorsqu'il est formé avec le phosphate bimagnésien cristallisé, est, lui aussi, cristallisé tout d'abord.

Les expériences précédentes permettent d'évaluer la chaleur de formation de ce phosphate double, depuis l'acide et la base, et en admettant que les tranformations aient été terminées dans la durée de l'expérience calorimétrique. On trouve ainsi, tous calculs faits, pour

PO^8H^3 étendu $+ 2(MgO, HO) + AzH^3$ étendue, vers 10° :

	Cal		Cal
D'après (1)...	+40,7	D'après (3)...	+40,6
» (2)...	+41,0	» (4)...	+41,9

La dernière valeur peut être regardée comme la meilleure, le précipité étant parvenu complètement à son état final, parce qu'il n'a pas traversé l'état colloïdal.

J'ai fait une autre série d'expériences analogues, en précipitant d'un seul coup le phosphate double, sans passer par le phosphate bimagnésique :

		Cal
	PO^8Na^2H ($1^{mol} = 8^{lit}$) $+ AzH^3$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°..	+ 0,86
(5)	On verse aussitôt ce mélange dans $2SO^4Mg$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), précipité colloïdal, puis cristallisé..	+14,49
(6)	Versé dans $2MgCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), précipité colloïdal, en une demi-minute.....	+ 2,00
	puis cristallisé.....	+14,35
(7)	Le sulfate versé dans le phosphate a donné.....	+15,00

On tire d'abord de ces données que l'écart entre l'état colloïdal et l'état cristallisé surpasse $+ 12^{Cal},4$, écart conforme au nombre donné plus haut.

On en déduit encore, pour la chaleur de formation du sel amorphe, $+ 29^{Cal},3$, et pour le sel cristallisé

(5)... $+41^{Cal},5$ (6)... $+41^{Cal},7$ (7)... $+41^{Cal},95$

La chaleur de formation du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, complètement formé, peut donc

être regardée comme égale à $+ 41^{Cal},9$, et celle du phosphate colloïdal comme approchant de $+ 29^{Cal},3$.

Ces chiffres sont fort voisins des valeurs obtenues pour le phosphate trimagnésien, soit $+ 28^{Cal},9$ dans l'état colloïdal; $+ 41^{Cal},5$ dans l'état cristallisé (en supposant que ce dernier ne réponde pas à un sel double).

Le phosphate bimagnésien donnant de $+ 25^{Cal},2$ (colloïdal) à $+ 27^{Cal},1$ (cristallisé), on voit d'abord que l'union du 3e équivalent de magnésie dans l'état amorphe dégagerait $+ 3^{Cal},7$, valeur beaucoup plus faible que pour les deux premiers ($+ 12,6 \times 2$) : précisément, comme il arrive pour la soude à l'état dissous. Ceci explique pourquoi, d'après mes anciennes expériences, le phosphate barytique précipité, au moyen de l'acide phosphorique étendu et d'une solution de baryte employée en excès (*Annales de Chimie,* 5e série, t. IX, p. 34), cède dans le premier moment à l'eau qui le décompose une certaine portion de base qui en abaisse la composition au-dessous de 3 équivalents; sauf à en reprendre bientôt une dose supérieure à ce chiffre. La chaux se comporte d'une manière analogue avec l'acide phosphorique. Dans l'état cristallisé, le 3e équivalent de magnésie dégagerait, au contraire, $+ 14^{Cal},4$, chiffre sensiblement égal à la chaleur dégagée par les deux premiers, soit $+ 13,6 \times 2$, dans leur union avec l'acide phosphorique.

De même, l'ammoniaque, en s'unissant au phosphate bimagnésien colloïdal, dégagerait d'abord, à la limite $+ 4^{Cal},1$; tandis que, en s'unissant au même phosphate cristallisé, elle dégage $+ 14^{Cal},6$, chiffre supérieur à la chaleur dégagée par la moyenne des équivalents de magnésie ($+ 13,6 \times 2$) et égal à la chaleur dégagée par le 1er équivalent de potasse ou de soude, combiné avec l'acide phosphorique libre.

On voit par là que l'ammoniaque, en agissant sur le

phosphate trimagnésien, doit produire des effets thermiques très faibles et précisément de l'ordre de ceux qu'elle produit en agissant sur les sels magnésiens solubles (p. 312). On voit en même temps que l'ammoniaque unie à la magnésie constitue vis-à-vis de l'acide phosphorique, comme vis-à-vis des acides sulfurique et chlorhydrique, une base complexe, comparable par son énergie à la potasse et à la soude elles-mêmes.

Le phosphate trimagnésien à l'état colloïdal peut être changé rapidement en phosphate ammoniaco-magnésien par l'action de l'ammoniaque; non pas tant parce que ce dernier phosphate à l'état colloïdal surpasse un peu le premier au point de vue de la chaleur dégagée, mais surtout parce que le phosphate double passe plus vite que le phosphate simple à l'état cristallisé, avec un nouveau dégagement de chaleur.

On voit par là l'importance de l'ordre relatif dans le mélange des divers corps; car la formation plus ou moins rapide des sels, dans l'état colloïdal ou dans l'état cristallisé, en dépend.

Même à l'état cristallisé, le phosphate trimagnésien [1] est attaqué par l'ammoniaque avec dégagement de chaleur. En effet, ce phosphate étant préparé dans le calorimètre même, par l'action équivalente du chlorure de magnésium sur le phosphate trisodique, si l'on ajoute

$$AzH^3\ (1^{éq} = 2^{lit})\ \text{à}\ 10^\circ,$$

il se dégage

$$+\ 0^{Cal},42;$$

chiffre qui n'est guère différent de la valeur calculée :

$$+\ 41,9 - 41,5 = +\ 0,4.$$

Toutefois il est difficile de compléter ainsi l'action; à

---

[1] Ou peut-être le sel double obtenu par la transformation de ce sel colloïdal.

moins de faire intervenir le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel donne lieu à un nouveau dégagement de chaleur égal à + 0,61 ; ce qui fait en tout + 1^{Cal},0 depuis le sel trimagnésien.

Ce dégagement de chaleur complémentaire résulte de la transformation du chlorhydrate d'ammoniaque en chlorure de magnésium, par la magnésie précédemment combinée dans le phosphate trimagnésien : le calcul et l'expérience concourent à le prouver. De là une énergie auxiliaire, qui active et complète la transformation.

On comprend par là le rôle du chlorhydrate d'ammoniaque dans la précipitation des sels magnésiens par le phosphate de soude. Mais ce rôle ne s'exerce que s'il y a 3 équivalents de base en présence de l'acide phosphorique, l'acide complémentaire, chlorhydrique ou sulfurique, étant également neutralisé. En effet, j'ai vérifié que le phosphate bisodique précipité par le sulfate de magnésie, puis additionné de chlorhydrate d'ammoniaque, ne donne naissance en dernier lieu qu'à un effet thermique très faible. C'est seulement par une addition ultérieure d'ammoniaque, ou de soude libre, que se produit le grand dégagement de chaleur qui répond au phosphate ammoniaco-magnésien.

On peut également expliquer la difficulté que l'on éprouve à déplacer l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien par la chaux ou par la magnésie, à froid et même à 100°. La chaux, par exemple, tend à former d'abord du phosphate colloïdal tribasique, dont la chaleur de formation est bien moindre que celle du phosphate double. La magnésie également est surpassée par l'ammoniaque, même dans les sels cristallisés dont il s'agit. Il n'y a pas lieu, dès lors, à un déplacement direct et immédiat. Si celui-ci est possible à la rigueur et à la longue, c'est à la condition de faire intervenir l'état de dissociation, sensible surtout à chaud, mais très faible

alors même, de tous les sels ammoniacaux, puis d'éliminer à mesure l'ammoniaque par volatilité, afin de permettre à l'état de dissociation de se reproduire. Cet état séparant quelque dose d'ammoniaque et de phosphate bibasique, la magnésie libre, en excès, reconstitue le phosphate bibasique, et les mêmes phénomènes, graduellement renouvelés, finissent par amener un déplacement total; surtout si l'on part du phosphate colloïdal, au moment où il est reprécipité de la solution acide. Le mécanisme de ces effets est le même que j'ai déjà développé, en parlant de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le phosphate de soude (p. 352).

L'ensemble de ces observations thermochimiques jette un jour nouveau sur les conditions qu'il convient d'observer dans les dosages des phosphates, des sels magnésiens et de l'ammoniaque par analyse chimique, et il rattache ces conditions, jusqu'ici purement empiriques, à des notions générales de Mécanique moléculaire.

SUR LES PRINCIPES AZOTÉS DE LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

La terre végétale renferme une dose notable d'azote, source essentielle de cet élément dans le développement des plantes et des êtres organisés. Cette dose s'élève communément à un ou deux millièmes, suivant les sols. L'azote existe dans la terre, principalement sous la forme de principes organiques quaternaires, renfermant l'azote associé au carbone, à l'hydrogène et à l'oxygène, et presque entièrement insolubles. La constitution chimique de ces principes est à peu près inconnue. Nous avons été conduits à en entreprendre l'étude, et nous avons constaté tout d'abord

que ce sont des principes amidés, qui se comportent à la façon des principes albuminoïdes, et qui engendrent pareillement, sous l'influence des acides comme des alcalis, et même de l'eau pure, une certaine dose d'ammoniaque et une dose plus considérable de composés amidés solubles. Nous allons donner une première série d'expériences, faites en présence de l'acide chlorhydrique étendu.

On a pris, dans les terrains de la station de Chimie végétale de Meudon, de la terre, débarrassée de tous débris visibles des plantes : on l'a séchée à l'air libre pendant 48 heures, puis passée au tamis de $0^{m},001$. On en a pris des poids compris entre 200^{gr} et 500^{gr}. Puis, on l'a délayée dans un ballon, avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, à diverses concentrations, et pendant des temps divers.

Cela fait, on décante la liqueur claire sur un filtre, on lave par décantation, etc.; le volume total obtenu étant de 1200^{cc} à 1400^{cc}. On neutralise exactement par la potasse; puis on rend aussitôt la liqueur très légèrement acide. On y ajoute ensuite de 2^{gr} à 4^{gr} de magnésie récemment calcinée, et l'on procède au dosage de l'ammoniaque dans l'appareil Schlœsing, et en suivant le procédé de ce savant. On obtient ainsi une certaine dose d'ammoniaque, tant préexistante dans les liqueurs que formée pendant l'ébullition avec l'eau et la magnésie.

La même réaction, exécutée sur la terre, après l'avoir maintenue en contact avec l'eau pure, donne une limite maximum pour la formation d'ammoniaque, provoquée par l'eau et la magnésie.

Dans tous les cas, après épuisement de l'ammoniaque, ou plus exactement après une heure d'ébullition avec la magnésie, on neutralise le contenu du ballon par l'acide sulfurique, on l'évapore à sec au bain-marie, et l'on y dose l'azote au rouge par la chaux sodée; c'est ce que nous appellerons l'*azote amidé soluble*.

Voici les résultats obtenus, rapportés par le calcul à 1^{kg} de terre sèche :

I. — *État initial.*

Terre initiale, $1^{kg},137$: eau $= 137^{gr}$.

L'azote total de cette terre a été dosé par la chaux sodée, soit :

Azote total $= 1^{gr},744$.

On a cru utile de doser aussi l'azote des nitrates par l'eau, en épuisant un autre échantillon de la même terre. On a trouvé ainsi, pour 1^{kg} de terre supposée sèche :

Azote des nitrates $= 0^{gr},0035$.

Tel est l'état initial de la terre mise en expérience.

Voyons maintenant l'action de l'eau et celle de l'acide chlorhydrique à divers degrés de concentration.

II. — *Eau pure.*

500^{gr} de terre ; 1^{lit} d'eau.

Après 18 heures de contact à froid avec l'eau pure, la liqueur a été traitée à l'ébullition par la magnésie ; on a obtenu pour 1 kilogramme :

Azote ammoniacal..... $0^{gr},0017$

Après ébullition avec la magnésie, on a évaporé à sec, au bain-marie, le contenu total du ballon et on l'a traité par la chaux sodée au rouge, ce qui a fourni

Azote amidé soluble dans l'eau pure..... $0^{gr},0083$.

III. — *Action de l'acide chlorhydrique.*

1. 200^{gr} de terre, 400^{cc} d'eau, 10^{cc} d'acide concentré ($HCl = 3^{gr},5$).

Le tout représente un acide dissous dans 111 fois environ son poids d'eau.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
On a laissé en contact pendant 18 heures, à froid. Puis la liqueur a été traitée comme ci-dessus par la magnésie; on a obtenu pour 1 kilogramme.....	gr 0,0048	gr 0,02775
Après un contact de 5 jours à froid, on a opéré de même et obtenu (par la magnésie).....	0,00875	0,03025
Après un contact au bain-marie, vers 100°, pendant 2 heures, puis filtration, etc., on a obtenu (par la magnésie).....	0,0488	0,1236

2. 200gr de terre, 400cc d'eau, 50cc d'acide (HCl = 17gr).

Le tout représente un acide dissous dans 25 fois son poids d'eau environ.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
Contact de 18 heures à froid, etc.; pour 1 kilogr., on a obtenu (par la magnésie).	gr 0,0144	gr 0,0606
Contact de 5 jours à froid, etc.....	0,0214	0,0905
Contact au bain-marie pendant 2 heures, etc.	0,1010	0,3569

3. 200gr de terre, 400cc d'eau, 100cc d'acide (HCl = 35gr).

Le tout représente un acide dissous dans 14 fois son poids d'eau environ.

	Azote ammoniacal.	Azote amidé soluble.
Contact de 18 heures à froid, etc.; pour 1 kilogr., on a obtenu (par la magnésie).	gr 0,0149	gr 0,0686
Contact de 5 jours à froid, etc.....	0,0304	0,0965
Bain-marie de 2 heures, etc.....	0,1241	0,4303

Il résulte de ces expériences que :

1° La dose d'ammoniaque fournie par la terre croît avec la dose d'acide chlorhydrique employée à froid, à partir des doses faibles de cet acide et à mesure que ces

doses deviennent plus considérables et l'acide lui-même plus concentré. En 18 heures, la dose d'ammoniaque a varié ainsi : de $0^{gr},0048$ par kilogramme à $0^{gr},0149$, le poids de l'acide ayant décuplé. Avec l'eau pure, on avait eu seulement $0^{gr},0017$ dans les mêmes conditions.

En 5 jours, à froid, la dose d'ammoniaque formée a crû de même avec la concentration de l'acide : de $0^{gr},0087$ à $0^{gr},0304$.

En opérant à 100°, on a observé au bout de 2 heures une variation de $0^{gr},0488$ à $0^{gr},1241$, suivant la concentration de l'acide.

2° La dose de l'ammoniaque constatée croît également, pour une même dose d'acide et une même température, avec la durée du contact.

3° Enfin la dose d'ammoniaque formée, comme le montrent les chiffres des Tableaux précédents, croît avec la température, pour une même concentration de l'acide et une même durée de contact.

Ce sont précisément les mêmes actions que nous avons signalées pour l'urée, l'asparagine, l'oxamide, en un mot pour les amides proprement dits (1).

En même temps que la dose d'ammoniaque déplaçable par la magnésie augmente sous l'influence de la concentration de l'acide, de la durée du contact et de la température, la proportion des principes amidés solubles augmente parallèlement, sous l'influence des mêmes causes et

(1) M. Grandeau, dans son *Traité* classique *d'analyse des matières agricoles* (1883), p. 179, pour doser l'ammoniaque réputée préexistante, expose le procédé suivant, qu'il attribue à M. Schlœsing : il prescrit de prendre 100^{gr} de terre et de la traiter par l'acide chlorhydrique concentré, étendu de 4 parties d'eau, à la dose de 100^{cc} ajoutés en deux fois, parfois avec addition ultérieure; on complète 400^{cc} et on laisse déposer jusqu'à éclaircissement, ce qui exige généralement de 6 à 12 heures. On décante, puis on traite la liqueur par la magnésie dans l'appareil Schlœsing, etc. Ces conditions peuvent être rapprochées de celles de nos expériences, en tenant compte des doses variables de carbonate de chaux contenues dans les différentes terres.

conditions, jusqu'à contenir dans les cas extrêmes un tiers environ de l'azote total.

Cependant il n'y a pas proportionnalité exacte entre la formation de l'ammoniaque et celle des principes amidés. En effet, le rapport de l'azote amidé à l'azote ammoniacal était à peu près quintuple, après 18 heures de contact à froid avec un acide donné; il a été seulement 3 fois et demie aussi fort, après 5 jours à froid; et triple, après 2 heures vers 100°. Les principes qui fournissent surtout de l'ammoniaque sont donc attaqués un peu plus rapidement que les autres.

Dans tous les cas, les chiffres de nos analyses établissent que l'altérabilité des principes amidés de la terre par l'acide chlorhydrique étendu croît avec la concentration de l'acide, la durée du contact et la température. Mais elle se manifeste déjà sous l'influence de l'acide le plus étendu et même de l'eau pure.

Nous avons fait un premier examen des principes amidés rendus solubles par l'acide chlorhydrique. Nous avons reconnu ainsi que ces principes se composent de deux groupes :

Les uns qui demeurent dissous lors de la neutralisation exacte de l'acide par la potasse;

Les autres qui se précipitent (avec la chaux, l'alumine et l'oxyde de fer).

Dans un essai spécial, fait à froid, en présence de l'acide chlorhydrique au trentième (18 heures), nous avons obtenu, pour l'azote contenu dans ces deux groupes de principes amidés, les valeurs $0^{gr},023$ et $0^{gr},017$ respectivement rapportées à 1^{kg}. La somme $0^{gr},040$ est intermédiaire entre celles obtenues dans les essais II et III, ainsi qu'on devait le prévoir. Quant au rapport entre les deux ordres de principes, il ne serait pas fort éloigné de l'égalité : mais ce résultat ne peut être regardé que comme une indication. Nous poursuivons l'étude de ces divers princi-

pes, étude très intéressante pour la connaissance de la constitution chimique de la terre végétale.

Quoi qu'il en soit, les faits observés montrent que l'ammoniaque fournie par la terre végétale qui a servi à nos expériences résultait presque en totalité de certains dédoublements, opérés sous l'influence de l'acide chlorhydrique, aux dépens des principes azotés insolubles, contenus dans cette terre : principes comparables, par leur constitution complexe, aux amides mixtes et aux composés albuminoïdes. Les acides, les alcalis, l'eau même, à froid, et surtout à 100°, opèrent avec une vitesse plus ou moins considérable des dédoublements analogues, aux dépens des mêmes principes azotés de la terre végétale.

Les traces d'ammoniaque que la terre végétale exhale continuellement sont également attribuables à cet ordre de dédoublements provoqués soit par l'eau, soit par certains ferments.

Ajoutons enfin que l'eau de pluie contient, à côté de l'ammoniaque et des azotates, certains principes amidés, tant solubles qu'insolubles, principes dont l'origine est attribuable aux poussières de l'atmosphère et qui renfermaient dans quelques-unes de nos analyses jusqu'à trois fois autant d'azote que celui de l'ammoniaque et des nitrates réunis.

Ce sont là des circonstances dont il importera désormais de tenir compte, soit dans les analyses, soit dans l'étude des conditions de la fertilité du sol et de l'assimilation des matières qu'il renferme par les végétaux.

RECHERCHES SUR L'ÉMISSION DE L'AMMONIAQUE PAR LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Nous avons entrepris d'étudier l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale, question d'un grand intérêt pour la connaissance des apports réels fournis par l'atmosphère.

Elle est d'ailleurs susceptible d'une solution plus rigoureuse et moins incertaine que la distinction de l'ammoniaque combinée dans le sol en ammoniaque libre, saline ou amidée : cette dernière distinction étant subordonnée à la définition difficile des actions exercées pendant un temps donné par les acides, les alcalis et par l'eau même, sur les sels ammoniacaux solubles et insolubles, ainsi que sur les amides et alcalamides divers que le sol renferme.

Au contraire, l'ammoniaque émise spontanément par la terre végétale peut être dosée, sans faire agir sur la terre elle-même aucun réactif additionnel, susceptible de déterminer la formation de l'ammoniaque qu'il est destiné à doser. Nos résultats, avons-nous besoin de le dire, s'appliquent essentiellement aux terres argileuses de l'ordre des terres cultivées qui couvrent les plateaux supérieurs des environs de Paris : ce mot *terre* désigne des choses trop multiples et trop dissemblables pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en préciser la définition. Nos échantillons, d'ailleurs, n'ont subi ni lavages spéciaux, ni traitements de laboratoire préliminaires, susceptibles d'en altérer la composition.

Nous avons examiné d'abord l'émission de l'ammoniaque par des échantillons de terre superficielle et de terre plus profonde :

Au moment de la prise d'échantillon ; puis durant les premiers jours de sa conservation en vase clos.

Nous avons mesuré aussi la quantité d'ammoniaque libre fournie par la terre en vase clos, après une certaine durée de conservation, et dans diverses conditions.

Nous avons également étudié sur place l'émission de l'ammoniaque par un sol gazonné, couvert de végétation ; comparativement avec l'ammoniaque apportée par l'air atmosphérique, sur le même point et dans les mêmes circonstances.

Voici nos expériences :

1. 1^{kg} de terre, sur un point de la station de Chimie végétale de Bellevue qui n'avait pas reçu d'engrais depuis plusieurs années, a été pris à la surface du sol, le 1er octobre 1886, après une série de jours de pluie. Cette terre contenait 171^{gr} d'eau (perte à 100°).

On l'a introduite, aussitôt après la prise, dans un flacon de 4^{lit} ; on y a fait passer un courant d'air, en agitant continuellement, et l'on a dirigé cet air (après l'avoir tamisé sur du coton) à travers un tube à boules, contenant de l'acide sulfurique titré, très étendu. On a fait passer 6^{lit} d'air en une heure.

On a obtenu, en rapportant les chiffres à 1^{kg} supposé sec :

Az ammoniacal..... $0^{mgr},012$.

La limite d'erreur des dosages, mesurée directement dans les mêmes conditions, était de $0^{mgr},006$.

2. 1^{kg} de terre prise au même point, à $0^{m},25$ de profondeur et renfermant 142^{gr} d'eau, a été traité aussitôt de la même façon ; il a fourni, pour 1^{kg} supposé sec,

Az ammoniacal..... $0^{mgr},035$.

Il paraît donc qu'en ce point la couche superficielle, mouillée par la pluie, avait perdu au contact de l'air quelque peu de l'ammoniaque libre contenue dans la terre plus profonde, loin d'en avoir emprunté une dose excédante à l'atmosphère.

3. L'ammoniaque est émise également lorsqu'on conserve ces terres étalées en couche mince dans des cristallisoirs clos, à fond plat. On dépose sur leur surface des capsules renfermant de l'acide sulfurique titré. Après quinze jours de conservation (octobre 1886) :

	Azote ammoniacal.
Un échantillon de la terre superficielle a fourni, par kilogramme supposé sec.....	$0^{mgr},045$
Un échantillon de la terre profonde a fourni, par kilogramme supposé sec.....	$0^{mgr},056$

Ces nombres, un peu plus forts que les précédents, indiquent que l'émission de l'ammoniaque a continué pendant la conservation des terres.

4. Voici d'autres expériences, faites à partir du 3 juillet 1886, au milieu d'une période de sécheresse, lesquelles mettent en évidence cette émission progressive d'ammoniaque par la terre.

La terre prélevée avec soin, sur une certaine étendue et dans la couche toute superficielle, contenait par kilogramme : $46^{gr},3$ d'eau, c'est-à-dire quatre fois moins que les précédentes. Elle renfermait (par 1^{kg} supposé sec) :

$1^{gr},90$ d'azote total (dosé par la chaux sodée) ;

Et

$0^{gr},0115$ d'azote nitrique (dosé dans les eaux de lavage).

1^{kg} de terre prélevée au même point, à $0^{m},25$ de profondeur, renfermait 178^{gr} d'eau, pour 1^{kg} supposé sec; elle a fourni :

Az total.....	$1^{gr},88$;
Az nitrique.....	$0^{gr},0081$.

On a placé ces échantillons sous une cloche, à côté de

l'acide sulfurique titré. On a obtenu, pour l'azote ammoniacal émis et rapporté à 1^{kg} de terre supposée sèche :

	Après 2 jours.	Après 15 jours.	Après 30 jours.
	mgr	mgr	mgr
Terre superficielle	1,12	0,36	0,36
La même avec addition de 110^{gr} d'eau	0,12	0,61	0,61
Terre profonde	0,14	0,42	0,55
La même avec addition de 110^{gr} d'eau	0,14	0,27	0,49
La même avec 110^{gr} eau et 110^{gr} craie en poudre	0,14	0,71	0,76

Une autre série d'expériences, faites au mois de juin, avait fourni des résultats tout à fait analogues.

Observons que l'émission d'ammoniaque par cette terre, qui n'avait subi aucun lavage depuis un certain temps, était beaucoup plus marquée qu'avec la terre récemment lavée par des pluies prolongées.

L'émission d'ammoniaque s'est accrue avec le temps, avec l'addition de l'eau, avec l'addition du carbonate de chaux : ce qui s'explique, l'eau et le carbonate calcaire ayant pour effet d'accélérer la décomposition lente des principes amidés.

5. Un échantillon de la même terre, pulvérisé, tamisé et séché d'abord à l'air (ce qui avait dû y faire disparaître à peu près l'ammoniaque libre), en a régénéré ensuite lentement quelque dose, pendant une conservation de quelques mois dans un flacon fermé. Un dosage opéré ensuite à l'aide d'un courant d'air, comme dans l'expérience n° 1, sur 1^{kg}, a fourni :

Az ammoniacal..... $0^{mgr},035$.

Ces expériences manifestent et précisent la propriété que la terre végétale possède d'émettre spontanément de

l'ammoniaque. L'émission est déterminée par la décomposition lente, mais nécessaire, des composés amidés et ammoniacaux que la terre renferme. La décomposition même est accomplie à la fois sous l'influence des actions purement chimiques, dues à l'eau, aux carbonates terreux, et sans doute aussi sous l'influence des actions physiologiques attribuables aux fermentations, aux microbes, à la végétation proprement dite; toutes causes agissant continuellement dans la nature.

Observons avec soin que cette émission d'ammoniaque résulte en majeure partie de réactions non réversibles, c'est-à-dire non susceptibles d'être limitées par un équilibre résultant d'actions chimiques inverses.

Au début, il n'existait pas d'ammoniaque dans l'atmosphère ambiante; je veux dire l'atmosphère contenue au sein des flacons et vases renfermant ces terres. Mais les expériences ci-dessus montrent que cette ammoniaque a pu s'y former, en très petite dose, sans être réabsorbée par la terre et à mesure, du moins en totalité. 10^{lit} d'air mis en contact avec cette terre ont enlevé ainsi, dans les conditions susdites : $0^{mgr},035$ d'azote ammoniacal.

La présence de traces d'ammoniaque dans l'atmosphère ambiante n'empêche donc pas la formation de cet alcali dans la terre. On ne comprendrait pas d'ailleurs qu'elle l'empêchât, étant donnée la nature non réversible de plusieurs des réactions qui engendrent cet alcali.

Tout au plus pourrait-il arriver qu'une partie de l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère ambiante se combinât de son côté à certains principes de la terre, distincts de ceux qui en émettent : les deux phénomènes étant en partie indépendants l'un de l'autre, à cause du défaut d'homogénéité de la masse.

Examinons maintenant jusqu'à quel point ces résultats sont applicables à une terre couverte de végétation. Ce genre d'expériences est lent et délicat. Cependant les ré-

sultats obtenus nous semblent autoriser à certaines conclusions, conformes d'ailleurs aux faits et aux déductions précédents.

Au milieu d'une petite prairie couverte de gazon, on a disposé deux supports pareils, s'élevant un peu au-dessus de l'herbe, et portant chacun une petite capsule à fond plat renfermant un volume connu d'acide sulfurique titré, très étendu. L'un des supports a été abandonné à l'air libre, avec la précaution de recouvrir la capsule la nuit et en temps de pluie, et d'y remplacer à mesure l'eau évaporée.

L'autre support a été recouvert d'un vase de grès verni, de 40^{cm} de diamètre, fortement appliqué sur la terre, de façon que ses bords, enfoncés à une certaine profondeur, isolassent, aussi bien que possible, le sol sous-jacent et l'herbe qui le couvrait, de l'atmosphère extérieure.

A l'aide de ces dispositions, on pouvait comparer l'ammoniaque émise dans un espace confiné, par un sol couvert de végétation, avec l'ammoniaque susceptible d'être fournie à ce même sol par l'atmosphère illimitée, pendant une même période de temps et dans des conditions de température pareilles. Seulement il convient de ne pas trop prolonger la première expérience, afin d'éviter les effets dus à l'étiolement des plantes, qui risque de se produire au bout de quelques jours.

Nous remarquerons que l'azote ne doit pas être estimé d'après la perte du titre de la liqueur acide. Cette évaluation fournit des résultats irréguliers et exposés à être excessifs, surtout au contact de l'air libre; à cause des apports dus aux poussières atmosphériques, qui neutralisent l'acide pour leur propre compte.

Ainsi, après sept jours, la perte de titre répondait à $0^{mgr},10$ d'azote ammoniacal;

Tandis que le dosage par distillation a fourni seulement : $0^{mgr},068$.

Après dix-huit jours, la perte de titre d'un autre échantillon répondait à $0^{mgr},28$;

Tandis que le dosage par distillation fournissait : $0^{mgr},035$.

Cette inégalité est moindre dans une atmosphère confinée, quoiqu'elle y soit pourtant encore sensible.

Voici les poids d'azote ammoniacal, obtenu dans des expériences faites simultanément, deux par deux (octobre 1886).

	Air libre.	Atmosphère confinée.
Premier essai. — Durée tolale, 7 jours....	$0^{mgr},068$	$0^{mgr},033$
Deuxième essai fait après le premier. — Durée totale, 18 jours.....	$0^{mgr},035$	$0^{mgr},12$

Ainsi l'ammoniaque cédée à l'acide sulfurique étendu par l'atmosphère illimitée a varié d'une expérience à l'autre, sur le même point, et elle a été moindre dans la seconde que dans la première, malgré sa durée plus que double.

Il n'y a donc pas proportionnalité nécessaire entre la durée de contact d'une même terre avec l'atmosphère et la dose d'ammoniaque que celle-ci est susceptible de lui apporter; ce qui montre qu'un tel apport n'a pas lieu en vertu d'une tension régulière, et à peu près uniforme en tous temps, de l'ammoniaque diffusée dans l'atmosphère illimitée. Il est facile de concevoir qu'il doit varier, et varie en effet, suivant les conditions incessamment variables des mouvements de l'atmosphère et des phénomènes météorologiques dont elle est le siège.

Au contraire, dans une atmosphère confinée, la dose d'ammoniaque cédée à l'acide, c'est-à-dire l'émission de l'ammoniaque par la terre couverte de végétation, s'est accrue avec le temps. On pouvait d'ailleurs s'y attendre. Cet accroissement, dû aux réactions qui se produisent dans une même masse de terre, a lieu avec la régularité

d'une action naturelle, dont les conditions varient peu.

Comparons maintenant les apports ammoniacaux de l'atmosphère illimitée aux émissions faites par le sol gazonné.

Il convient d'observer d'abord que l'ammoniaque, contenue dans l'atmosphère libre située au-dessus du gazon et absorbable par l'acide sulfurique, provient, au moins pour une portion, du sol gazonné lui-même. Or, dans les essais précédents, les apports d'ammoniaque dus à l'atmosphère ont surpassé l'émission de cet alcali par le sol, lors de la première série; tandis que l'émission a surpassé au contraire les apports, dans la seconde série. Si l'origine de l'ammoniaque trouvée dans l'atmosphère superposée vient en partie de régions plus lointaines dans le premier cas; dans le second, l'émission de cet alcali par la terre gazonnée pourrait suffire à la rigueur pour en expliquer la présence dans l'atmosphère voisine.

La même observation s'applique à l'ammoniaque relativement abondante contenue dans les rosées : elle vient en partie du sol ; au même titre d'ailleurs que l'ammoniaque des brouillards et des neiges condensés à la surface des villes tire surtout son origine des vapeurs émises par les habitations humaines.

En tout cas, dans nos expériences, il n'y a point eu corrélation nécessaire entre la tension variable de l'ammoniaque, au sein d'une atmosphère illimitée, et l'émission de cet alcali par le sol gazonné : les deux actions en fait se sont exercées indépendamment l'une de l'autre. On pouvait prévoir qu'il en serait ainsi, en raison de l'indépendance théorique des causes qui déterminent chacune de ces actions.

SUR LA DÉCOMPOSITION LENTE DES CHLORURES PAR L'EAU;

PAR M. G. FOUSSEREAU.

On a observé depuis longtemps que divers sels de peroxyde de fer, en particulier le perchlorure, subissent en présence de l'eau des altérations progressives. La dissolution, primitivement incolore ou faiblement colorée, prend une nuance rougeâtre de plus en plus prononcée. Il y a séparation partielle de l'acide et formation de produits hydratés solubles ou pseudo-solubles donnant à la liqueur sa coloration. En même temps un second phénomène, qui paraît être favorisé par l'action de la lumière, amène une nouvelle modification moléculaire de l'hydroxyde ou de l'hydroxychlorure formé et en provoque la précipitation à l'état insoluble.

De nombreux expérimentateurs ont signalé la production de ces effets sous l'influence d'une élévation de température et en ont fait l'objet de recherches. Rappelons notamment l'étude faite par Péan de Saint-Gilles (1) sur l'acétate ferrique, les expériences de Graham (2) sur l'oxyde de fer colloïdal contenu dans la dissolution des sels basiques, les recherches de M. Debray (3) sur le perchlorure de fer, celles de Krecke (4) et de Tichborne (5) sur le même sujet, les expériences de M. G. Wiede-

(1) PÉAN DE SAINT-GILLES, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, p. 47.

(2) GRAHAM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXV, p. 177.

(3) DEBRAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. LXVIII, p. 913.

(4) KRECKE, *Archives néerlandaises*, t. VI, 1871.

(5) TICHBORNE, *Proceed. of the Royal Irish Academy*, 1871.

mann (1) fondées sur l'étude des propriétés magnétiques.

M. Berthelot (2) a fait une série de recherches, qui ont porté plus particulièrement sur le sulfate, l'azotate et l'acétate ferrique. L'observation des phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions l'ont conduit à un ensemble de résultats concernant l'influence de la dilution, du temps, de la chaleur, des proportions d'acide et de base, enfin de la présence d'un autre sel.

J'ai entrepris d'appliquer à l'étude des questions de cet ordre une méthode différente de celles qui ont été employées par les auteurs que je viens de citer. Elle consiste à mesurer les résistances électriques qui caractérisent à une même température les dissolutions salines parvenues à divers degrés d'altération, et à tirer de ces mesures une évaluation de l'altération subie. Comme ces résistances varient dans la plupart des cas entre des limites très étendues, leur détermination permet de préciser l'interprétation des faits, en étendant leur examen à beaucoup de cas où les autres méthodes ne présentent plus qu'une sensibilité insuffisante. En particulier, on peut ainsi opérer avec précision sur des liquides extrêmement dilués, qui se prêteraient mal à d'autres genres d'expériences. Ces liqueurs, très étendues, doivent présenter des phénomènes particulièrement simples, leur dilution écartant en partie les complications qui peuvent résulter de l'action des molécules salines les unes sur les autres. J'ai pu ainsi généraliser l'étude entreprise, en la faisant porter sur des corps dont l'altération n'a lieu qu'aux dilutions extrêmes et ne se trahit par aucun changement de coloration.

Le procédé adopté pour la mesure des résistances et la disposition expérimentale dont j'ai fait usage ont été

---

(1) G. Wiedemann, *Annalen der Phys. und Chim.*, N. F., V, p. 45; 1878

(2) Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXX, p. 152; 1873. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 284.

décrits dans un travail précédent [1]. Cette méthode m'a déjà servi à étudier la résistance des sels fondus et, avec quelques modifications, celles de l'eau distillée [2] et de l'alcool absolu [3].

Le tube de verre à quatre branches verticales contenant le liquide à étudier était plongé dans un bain d'eau muni d'un thermomètre. Le tout était disposé à l'intérieur d'une boîte rectangulaire en bois, permettant de maintenir au besoin l'appareil dans l'obscurité. Le couvercle de cette boîte était formé d'une plaque d'ébonite traversée par la tige du thermomètre et par les fils nécessaires aux communications électriques.

Toutes les mesures ont été faites à la température ordinaire du laboratoire ou à une température voisine, choisie de manière à atténuer l'influence des variations de la température extérieure. Les résistances obtenues [4] étaient ensuite réduites à la température 0° par l'application de la formule

$$R_0 = R(1 + \mu t),$$

dans laquelle μ représente un coefficient numérique obtenu pour chaque sel par des expériences préalables, croisées de manière à éliminer l'influence de l'altération qui se produisait pendant la durée de ces déterminations. Les valeurs de μ, obtenues pour les divers sels étudiés aux différents degrés de concentration et d'altération, furent trouvées très voisines les unes des autres [5]. Elles oscil-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 244. — *Journal de Phys.*, 2e série, t. IV, p. 189.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 355 et 333, et *Journal de Phys.*, 2e série, t. IV, p. 213 et 208.

(3) *Journal de Phys.*, 2e série, t. IV, p. 450.

(4) La résistance mesurée était celle d'une colonne cylindrique de liquide de 6cm de longueur et de 0cm,81 de diamètre.

(5) M. Bouty (*Journal de Phys.*, 2e série, t. III, p. 351) avait déjà constaté que les valeurs de ce coefficient sont presque identiques pour des sels très variés.

lent autour de 0,033. La température du bain ayant peu varié, les petites erreurs qui peuvent demeurer sur l'évaluation du coefficient μ n'affectent que d'une manière négligeable les rapports des résistances réduites.

I. — Recherches sur le perchlorure de fer.

Les expériences sur le perchlorure de fer ayant été les plus étendues, nous décrirons d'abord en détail la marche des opérations concernant ce corps. Ces expériences ont porté sur des dissolutions contenant des quantités de sel comprises entre $\frac{1}{581,4}$ et $\frac{1}{33260}$ en poids. On n'a pas dépassé la première concentration, parce que le phénomène de décomposition du sel en acide et hydroxyde soluble, phénomène réversible qu'il convient d'isoler, se complique aux concentrations plus grandes d'une précipitation partielle d'hydroxyde insoluble. Ce dernier phénomène peut être évité à peu près complètement aux grandes dilutions, si l'on a soin de maintenir le liquide à l'abri de la lumière [1].

La limite inférieure $\frac{1}{33260}$ a été adoptée pour éviter d'introduire des perturbations dues à la conductibilité de l'eau distillée, qui varie entre des limites très étendues. A ce degré de dilution, la conductibilité de la dissolution saline est encore environ cent fois plus grande que celle de l'eau distillée. Les variations que peut éprouver cette dernière sont de faible importance, ce qui n'aurait pas lieu pour des dissolutions plus étendues.

Le sel employé était du perchlorure de fer pur et cristallisé, conservé à l'abri de la lumière et de l'air. Un poids connu de ce corps était dissous dans un poids déterminé d'eau distillée. Aussitôt après la préparation de cette dis-

---

[1] Dans les dissolutions concentrées, la précipitation de l'hydroxyde en pseudo-solution est accompagnée d'une diminution progressive de conductibilité. Cette diminution est beaucoup plus rapide si le liquide est exposé à la lumière que s'il est maintenu dans l'obscurité.

solution, on en mesurait la résistance. On partageait ensuite le liquide en plusieurs portions, dont une était laissée à la température ordinaire, tandis que d'autres étaient portées et maintenues dans des récipients entourés d'un bain-marie, soit à 100°, soit à des températures intermédiaires. On prélevait sur ces dernières des échantillons, qu'on refroidissait rapidement et dont on mesurait la résistance.

J'ai reconnu ainsi que ces dissolutions s'altèrent à toute température, en prenant des résistances décroissantes. Cette circonstance pouvait être prévue, puisque la décomposition du sel produit, outre l'hydrate soluble, de l'acide chlorhydrique environ trois fois plus conducteur à lui seul que le sel qui lui a donné naissance.

Le changement de conductibilité, très lent aux températures ordinaires, s'accélère à mesure que la température s'élève et devient très rapide à 100°. Il n'est cependant pas instantané, même à cette dernière température. Ainsi une dissolution contenant $\frac{1}{581,4}$ de sel et présentant la résistance réduite initiale

$$R_0 = 5526^{\text{ohms}}$$

a été portée à 100°, puis maintenue quelque temps à cette température.

On en préleva successivement plusieurs échantillons dont on mesura la résistance après les avoir refroidis. On a obtenu ainsi les résultats suivants :

Durées de chauffe.	Résistances.
m	ohms
0	5526
1	2413
5	2102
15	2048
33	2016
70	2020
100	2015

On voit que la résistance va en diminuant jusqu'à la valeur 2016, qui correspond à trente-trois minutes de chauffe. Elle reste ensuite stationnaire. Le sel a atteint son état définitif.

Une autre portion du même liquide, maintenue à 84°, prend aussi des résistances décroissantes, mais suivant une progression moins rapide. Après quatre-vingts minutes seulement, les mesures fournissent des résistances sensiblement invariables : 2023, 2013, 2020.

Dans la limite d'exactitude des expériences, ces résultats sont identiques aux précédents.

Il n'en est plus de même à 69°,2. Après cinq heures huit minutes de chauffe, la résistance, devenue à peu près stationnaire, a pour valeur 2127, chiffre notablement plus élevé que les précédents.

Enfin, à la température ordinaire du laboratoire, au bout de soixante-quatorze jours, le liquide a pris une coloration prononcée ; mais sa résistance est encore 3792, et continue à diminuer très lentement.

Les faits suivants peuvent être conclus de ces résultats :

1° L'altération du liquide est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ;

2° Aux basses températures, cette altération tend vers une limite qui s'éloigne de l'état primitif à mesure que la température s'élève ;

3° Au-dessus d'une certaine température, cette limite demeure sensiblement la même.

L'étude du perchlorure de fer à des dilutions plus étendues confirme ces résultats. Il y a lieu de penser que si la limite demeure invariable au-dessus d'une certaine température, c'est que la réaction chimique, dont la liqueur est le siège, a produit alors tout son effet, a porté sur une fraction du sel dissous très voisine de l'unité, de sorte qu'un nouvel accroissement de température ne peut plus amener de changement appréciable dans l'état du corps.

Reprenons maintenant la dissolution modifiée par son maintien à la température 100° et laissons-la séjourner pendant un temps suffisant à une température plus basse t, à laquelle la réaction directe serait incomplète. Dans ces conditions, le liquide reprend des résistances progressivement croissantes, c'est-à-dire qu'il rétrograde vers son état primitif. Ce retour en arrière se ralentit de plus en plus, à mesure que la résistance se rapproche d'une certaine limite. Cette limite est identique à celle que tend à atteindre la résistance décroissante de la dissolution primitive, quand on la maintient à cette même température t.

Par exemple, une partie de la dissolution précédente, après avoir fourni à 100° la résistance

2015,

a été ramenée à 69°,6; sa résistance est devenue :

	h m	
Après	1. 2.....	2049
»	3.40.....	2076
»	5.48.....	2098
»	7.30.....	2114

Ce dernier résultat diffère peu de 2127 obtenu par l'observation du liquide primitif à la même température.

Une autre portion de la dissolution modifiée a été laissée à la température ordinaire pendant plusieurs mois. La résistance atteignait :

Après	2	jours.....	2084
»	4	»	2136
»	11	»	2291
»	24	»	2426
»	74	»	2915

Ce dernier chiffre est encore éloigné de 3792, auquel est parvenu le liquide primitif au bout du même temps;

mais ils continuent à se rapprocher. Les réactions étant très lentes à la température ordinaire, il faudrait des années pour les amener à se confondre sensiblement. Nous verrons plus loin qu'avec des dissolutions plus étendues la réaction devient beaucoup plus rapide, même à cette température, et permet d'observer une limite plus exactement déterminée.

Reprenons enfin une portion du liquide qui, après vingt-quatre jours de refroidissement, a rétrogradé jusqu'à la résistance 2426, et reportons-le à 100° une seconde fois. Sa résistance après trente minutes de chauffe redevient 2035, nombre très voisin de ceux qu'on avait trouvés d'abord à la même température. Ramenons-le aux basses températures : il rétrograde de nouveau vers des résistances plus élevées. L'expérience reproduite plusieurs fois fournit les mêmes résultats.

Mesure de l'altération produite. — On peut se proposer de déterminer quelle est, à un instant donné de l'expérience, la fraction transformée K de la masse totale, c'est-à-dire le poids de liquide modifié contenu dans l'unité de poids du mélange total. Nous donnerons à cette quantité le nom de *coefficient d'altération*.

Pour l'obtenir, il faut chercher une relation entre elle et la résistance réduite que fournit l'expérience. On y arrive en mêlant en proportions connues le liquide primitif récemment préparé et encore intact avec le liquide complètement modifié par le chauffage à 100°. Ces mélanges correspondent à des valeurs connues de l'altération K, et la mesure de leurs résistances permet d'établir la relation cherchée.

J'ai opéré ainsi pour chaque degré de concentration sur trois mélanges contenant respectivement $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ du liquide modifié [1].

---

[1] Comme les mélanges ne pouvaient être faits au moment même de

J'ai reconnu tout d'abord que les variations de la résistance sont très loin d'être proportionnelles à celles de l'altération. En observant les variations des inverses des résistances, c'est-à-dire des conductibilités, on se rapproche beaucoup plus de la proportionnalité aux altérations chimiques.

Désignons par C_0 et C_1 les conductibilités du liquide primitif et du liquide complètement modifié, par C celle de la dissolution observée. La quantité

$$\alpha = \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \text{ (1)}$$

ne diffère pas beaucoup du coefficient d'altération K. On

---

la préparation des liquides mélangés, il y avait lieu de tenir compte de l'altération que ces derniers avaient déjà commencé à subir depuis leur préparation, de sorte que les coefficients d'altération des mélanges formés n'étaient pas exactement représentés par $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$. Ces altérations préalables ont été évaluées, en les regardant comme proportionnelles aux variations de conductibilité dans une première approximation. Comme nous allons le voir, cette hypothèse s'écarte peu de la réalité. On peut ensuite rectifier ces corrections par la méthode des approximations successives.

(1) Il s'écoule toujours quelques minutes entre la préparation ou l'échauffement du liquide à observer et la première mesure de résistance. Pour les liquides de concentration moyenne, on a tenu compte de l'altération correspondant aux premiers instants en regardant comme proportionnelle au temps la variation de conductibilité. Deux expériences aussi rapprochées que possible de l'instant de la préparation ont permis de calculer la résistance qu'on aurait obtenue à cet instant même. Ce procédé, toujours suffisant pour déterminer C_1, est assez approché, en ce qui concerne C_0, pour les dissolutions dont la dilution ne dépasse pas $\frac{1}{10000}$, parce que la correction est faible et devient même négligeable pour les grandes concentrations.

L'incertitude est plus grande quand il s'agit des dissolutions étendues qui s'altèrent rapidement. J'ai déterminé alors la valeur de C_0, au moyen d'une formule exponentielle

$$C = A - BM^{-t},$$

dans laquelle t représente le temps écoulé depuis la préparation; A, B, M sont des coefficients numériques obtenus d'après les résultats des premières mesures de résistance.

Les nombres ainsi obtenus pour C_0 aux différentes concentrations véri-

trouve que les résultats sont représentés d'une manière satisfaisante par des expressions de la forme

$$K = \alpha[1 + A(1 - \alpha)],$$

dans laquelle le coefficient numérique A est évalué au moyen des trois expériences préalables que je viens de décrire. Chacune de ces trois expériences fournit pour A une valeur peu différente. On a adopté comme valeur de cette constante leur moyenne arithmétique. Les erreurs que l'on pourra commettre seront faibles, A étant toujours assez petit.

Les valeurs trouvées pour le coefficient A, correspondant à diverses concentrations, ont été :

Concentrations.	Valeurs de A.
$\frac{1}{581,4}$	0,1554
$\frac{1}{1469}$	0,0876
$\frac{1}{2930}$	0,0332
$\frac{1}{5414}$	0,0160
$\frac{1}{8206}$	0,0067

Pour les dilutions plus grandes que cette dernière, la détermination du coefficient A devient très incertaine. Mais, comme les valeurs de ce coefficient diminuent très rapidement quand la dilution augmente, je les ai regardées comme négligeables aux dilutions supérieures.

---

fient d'une manière satisfaisante la formule

$$C_0 = \frac{Am}{A + Bm^{\frac{1}{3}}},$$

établie par M. Bouty (*Journal de Phys.*, 2e série, t. VI, p. 14) comme résultat de ses expériences sur divers sels. Dans cette formule, m représente la concentration; A et B sont des coefficients numériques.

La relation cherchée se réduit alors pratiquement à

$$K = \alpha.$$

Les Tableaux suivants résument les résultats obtenus à la température ordinaire voisine de 15° pour des dissolutions diversement concentrées. La première partie de chaque Tableau comprend les résultats relatifs aux liquides non chauffés; la deuxième partie ceux qui concernent les liquides chauffés à 100°, puis refroidis. Les résistances, réduites à 0°, sont consignées dans les colonnes intitulées R et R'; les colonnes suivantes contiennent les valeurs de α et de la concentration K; enfin les colonnes T et T' indiquent en minutes les temps écoulés depuis le commencement de l'expérience.

Ces résultats sont représentés, d'autre part, par les courbes de la *fig.* 1 (p. 396), dont les abscisses figurent les temps et les ordonnées les coefficients d'altération. Les courbes 1, 3, 5, 7, 9 correspondent aux dissolutions non chauffées, et les courbes 2, 4, 6, 8, 10 aux dissolutions préalablement portées à 100°.

CONCENTRATION : $\frac{1}{581,4}$.

$A = 0,1554$, $R_0 = 5526$, $R_1 = 2015$, $\frac{R_0}{R_1} = 2,742$.

R.	α.	K.	T.
5526.....	0,0000	0,0000	16
5500.....	0,0027	0,0032	265
5261.....	0,0289	0,0333	5804 (4 j.)
4594.....	0,1165	0,1325	33125 (23 j.)
3792.....	0,2624	0,2925	106855 (74 j.)
R'.	α'.	K'.	T'.
2016.....	0,9992	0,9994	18
2084.....	0,9479	0,9556	2761 (2 j.)
2136.....	0,9109	0,9235	5652 (4 j.)
2291.....	0,8104	0,8343	15776 (11 j.)
2426.....	0,7334	0,7638	34967 (24 j.)
2915.....	0,5140	0,5528	106840 (74 j.)

CONCENTRATION : $\frac{1}{1469}$.

$A = 0,0876$, $R_0 = 12107$, $R_1 = 4929$, $\frac{R_0}{R_1} = 2,456$.

R.	α.	K.	T.
12085.....	0,0013	0,0014	20
11936.....	0,0098	0,0107	312
11915.....	0,0111	0,0120	451
11278.....	0,0505	0,0547	3030 (2 j.)
10211.....	0,1275	0,1373	10092 (7 j.)
9565.....	0,1825	0,1956	16137 (11 j.)
8716.....	0,2672	0,2843	26325 (18 j.)
7424.....	0,4332	0,4547	59415 (41 j.)
6791.....	0,5376	0,5593	92538 (64 j.)
6370.....	0,6185	0,6391	139730 (97 j.)
R'.	α'.	K'.	T'.
4930.....	0,9997	0,9997	15
4940.....	0,9962	0,9966	230
4968.....	0,9868	0,9879	2806 (2 j.)
5086.....	0,9479	0,9523	10060 (7 j.)
5153.....	0,9267	0,9329	15925 (11 j.)
5260.....	0,8938	0,9022	26110 (18 j.)
5451.....	0,8385	0,8503	47666 (33 j.)
5608.....	0,7958	0,8101	96640 (67 j.)
5702.....	0,7714	0,7868	139461 (97 j.)

CONCENTRATION : $\frac{1}{5414}$.

$A = 0,0160$, $R_0 = 37960$, $R_1 = 17780$, $\frac{R_0}{R_1} = 2,136$.

R.	α.	K.	T.
37850.....	0,0026	0,0026	13
37710.....	0,0060	0,0060	40
37060.....	0,0214	0,0217	160
31160.....	0,1922	0,1950	1155 (1 j.)
24340.....	0,4931	0,4971	5784 (4 j.)
21580.....	0,6687	0,6723	58765 (41 j.)
20210.....	0,7739	0,7767	148002 (103 j.)
20050.....	0,7867	0,7894	194362 (135 j.)

R'.	α'.	K'.	T'.
17780.....	0,9999	0,9999	30
17820.....	0,9963	0,9964	1006 (1 j.)
17850.....	0,9928	0,9929	2444 (2 j.)
18700.....	0,9072	0,9085	40280 (28 j.)
19470.....	0,8370	0,8392	147971 (103 j.)
19550.....	0,8294	0,8317	194356 (135 j.)

CONCENTRATION : $\frac{1}{22695}$.

$A = 0$, $R_0 = 139660$, $R_1 = 80096$, $\frac{R_0}{R_1} = 1,744$.

R.	α = K.	T.
128440.....	0,1175	14
118490.....	0,2402	37
112240.....	0,3285	53
106370.....	0,4208	77
97910.....	0,5734	138
84640.....	0,8741	1181 (1 j.)
83760.....	0,8973	2560 (2 j.)
81950.....	0,9470	15947 (11 j.)
81730.....	0,9530	59133 (41 j.)

R'.	α' = K'.	T'.
80100.....	0,9998	82
80230.....	0,9962	1528 (1 j.)
81690.....	0,9542	59077 (41 j.)

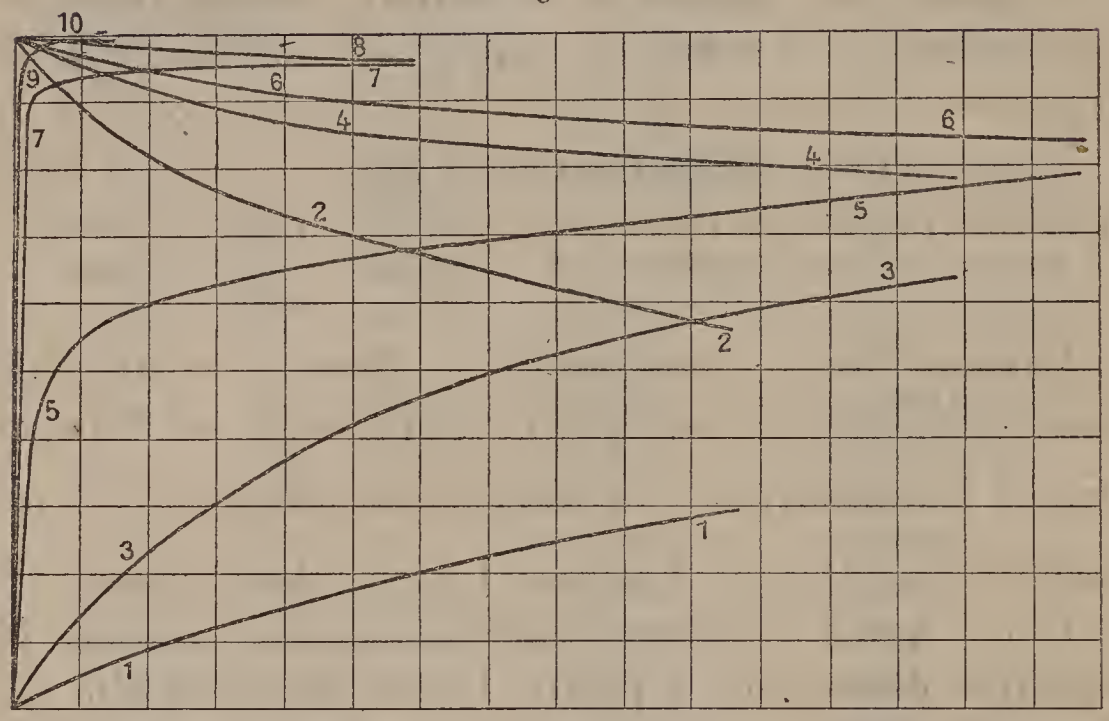
CONCENTRATION : $\frac{1}{33260}$.

$A = 0$, $R_0 = 199100$, $R_1 = 113090$, $\frac{R_0}{R_1} = 1,761$.

R.	α = K.	T.
169700.....	0,2275	11,5
158600.....	0,3354	21
149000.....	0,4426	36
135400.....	0,6181	83
124800.....	0,7836	246
117800.....	0,9068	653
115400.....	0,9534	1936 (1 j.)
114300.....	0,9747	10385 (7 j.)

R'.	$\alpha' = K'$.	T'.
113100.....	1,0000	15
113300.....	0,9964	146
113400.....	0,9947	311
114000.....	0,9810	10091 (7 j.)

Fig. 1.



Influence de la concentration sur la limite. — On voit immédiatement, à l'inspection des Tableaux et des courbes, que la limite commune, vers laquelle tendent les dissolutions de même concentration, est d'autant plus voisine de l'état primitif que la concentration est plus grande. Cela revient à dire que le rôle de l'eau croît en importance à mesure que sa proportion croît dans le mélange :

Concentrations.	Limites.
$\frac{1}{581,4}$.....	Entre 0,30 et 0,50
$\frac{1}{1469}$.....	Entre 0,64 et 0,78
$\frac{1}{5414}$.....	Environ 0,82
$\frac{1}{22695}$.....	» 0,95
$\frac{1}{33260}$.....	» 0,98

Influence du temps. — La vitesse initiale d'altération croît plus vite que l'inverse du carré de la concentration. Cette vitesse diminue ensuite très rapidement à mesure qu'on s'approche de la limite. Au contraire, la rétrogradation devient plus lente à mesure que la concentration diminue ; mais, comme la limite se rapproche en même temps de l'unité, le temps total nécessaire pour atteindre le voisinage de cette limite va en décroissant.

Pour atteindre une valeur de K égale à 0,25, il faut, pour les cinq dissolutions comparées, les temps suivants :

$$54^j, \quad 15^j, \quad 28^h, \quad 39^m, \quad 14^m.$$

Influence de la température. — Nous avons vu plus haut quelle est l'influence de la température sur l'altération de la dissolution $\frac{1}{581,4}$. Le Tableau suivant fournit un exemple de cette action sur une liqueur plus étendue.

Tandis que l'altération s'effectue complètement sur la première dissolution à partir de 84° environ, elle est complète dès 65° pour la dilution $\frac{1}{5414}$, à 42° pour la dilution $\frac{1}{22695}$, et à 30° pour la dilution $\frac{1}{33260}$.

CONCENTRATION : $\frac{1}{5414}$.

Température 33°, 5.

Liquide non chauffé.

R	α.	K.	T.
			m
37706	0,0060	0,0060	0
28700	0,2845	0,2877	30
22850	0,5825	0,5864	98
19760	0,8118	0,8143	355

Liquide chauffé à 100° préalablement.

R'.	α'.	K'.	T'.
17780	0,9999	0,9999	0
18840	0,8941	0,8956	345

La limite est entre 0,82 et 0,89.

Température 52°.

(Liquide non chauffé).

R.	α.	K.	T.
28630	0,2870	0,2903	5
21230	0,6947	0,6981	23
18280	0,9480	0,9498	85

Liquide chauffé à 100° préalablement.

R′.	α′.	K′.	T′.
18140	0,9623	0,9629	67

La limite est voisine de 0,96.

Température 65°.

Liquide non chauffé.

R.	α.	K.	T.
22630	0,5968	0,6006	5
17840	0,9941	0,9942	35

Liquide chauffé à 100° préalablement.

R′.	α′.	K′.	T′.
17860	0,9921	0,9922	52

La limite dépasse 0,99.

Influence de l'excès d'un des éléments de la réaction. — Les phénomènes que nous venons d'exposer étant dus à l'équilibre qui s'établit entre deux réactions contraires, on doit s'attendre à voir les conditions de cet équilibre se modifier, quand on ajoute au liquide un excès de l'un des produits de la réaction, par exemple d'acide chlorhydrique. Cette addition provoque, en effet, un retour progressif de la liqueur vers sa constitution primitive, jusqu'à un état d'équilibre nouveau.

Pour mettre hors de doute l'interprétation des expériences de ce genre, il convenait d'abord d'examiner si l'acide chlorhydrique très dilué n'éprouve pas lui-même une variation de résistance avec le temps. Dans ce but

une dissolution contenant $\frac{1}{13200}$ en poids d'acide chlorhydrique anhydre fut préparée et conservée froide dans un flacon en verre. Elle fournit les résistances suivantes :

Après 20 minutes.....	26610
» 10 jours.....	27080
» 30 jours.....	27930
» 42 jours.....	28460

La résistance augmente donc avec le temps. Cet effet est certainement dû à la dissolution des alcalis du verre par l'acide, dissolution qui a pour effet de transformer l'acide chlorhydrique en chlorure de sodium, beaucoup moins conducteur que lui à équivalents égaux.

Le phénomène s'accentue quand on chauffe. Une portion du liquide précédent, maintenue cinquante minutes à 100° dans un flacon de verre bouché, a accusé la résistance 48670.

La transformation en chlorure de sodium a porté cette fois sur la moitié au moins de la petite quantité d'acide contenue dans l'eau (1).

Ces phénomènes d'altération par le verre s'observent, mais à un degré beaucoup moindre, sur certaines dissolutions salines très étendues. J'ai été conduit à me servir de récipients en porcelaine pour conserver ces liquides. Ces récipients sont de petits ballons d'une contenance d'environ $\frac{1}{4}$ de litre. On n'observe plus alors que des altérations insignifiantes, et les changements constatés ne sont plus dus qu'à la modification spontanée des liquides.

---

(1) On peut rapprocher ce résultat d'un fait que j'ai observé dans mes recherches sur l'eau distillée, et qui a été d'ailleurs signalé par divers auteurs. La résistance de l'eau distillée s'altère progressivement par son séjour dans le verre. Si elle n'est pas acide, elle devient plus conductrice en dissolvant les sels de verre; mais, si elle contient des traces d'un acide minéral très conducteur, comme l'acide chlorhydrique, c'est une diminution de conductibilité qui se produit à la longue par la transformation de l'acide en sel.

Pour m'en assurer, j'ai conservé dans un de ces vases une dissolution d'acide chlorhydrique de même richesse que la précédente. Les résistances obtenues ont été :

Après 20 minutes.....	26430
» 10 jours.....	26390
» 30 jours.....	26510

Le même liquide, maintenu cinquante minutes à 100° dans un ballon de porcelaine, a donné ensuite 26650.

L'accord entre ces nombres est satisfaisant et montre que l'action des parois est négligeable, si tant est qu'elle existe. Il montre aussi que l'acide chlorhydrique très dilué conserve indéfiniment le même état.

Pour étudier l'influence de l'addition d'acide sur le perchlorure de fer, j'ai pris une dissolution de ce sel, de concentration $\frac{1}{4987}$, présentant la résistance initiale 35510.

Au bout de soixante-dix-sept jours, sa résistance était devenue 19160.

Il fut mêlé alors dans un ballon de porcelaine avec un volume égal de la dissolution chlorhydrique au $\frac{1}{13200}$. Ce mélange fournit les résultats suivants :

Temps écoulés.	Résistances.
10 minutes.....	22920
133 »	23000
43 heures.....	23300
4 jours	23610
23 »	25100
39 »	25940

Il y a donc rétrogradation du liquide et reconstitution partielle du perchlorure décomposé.

Dans ce même intervalle de trente-neuf jours, la dissolution pure de perchlorure de fer employée à l'expérience avait continué à tendre vers sa limite. Sa résistance était tombée de 19160 à 18680.

L'addition de l'acide a donc réellement provoqué un phénomène contraire.

Une autre portion de ce mélange a été portée à 100° aussitôt après sa préparation. Cette portion, refroidie et abandonnée à elle-même, a donné :

Temps écoulés.	Résistances.
15 minutes.....	21530
150 »	21750
42 heures.....	22130
39 jours	25120

Ainsi l'application de la chaleur a d'abord provoqué une décomposition plus complète du chlorure, comme cela a lieu d'ordinaire; mais ensuite le liquide, ainsi modifié, est revenu plus vite que le premier vers sa limite. Leurs résistances tendent de nouveau à devenir égales.

D'autres expériences faites sur des dissolutions diversement concentrées ont donné des résultats analogues.

II. — Recherches sur divers autres chlorures.

Le phénomène que nous venons d'étudier en détail sur le perchlorure de fer se produit aussi sur un grand nombre de chlorures, notamment sur les chlorures à plusieurs équivalents de chlore. J'ai choisi parmi ces corps des exemples des types les plus divers, pour donner aux résultats toute la portée dont ils sont susceptibles.

Chlorure de sodium.

Le chlorure de sodium ne m'a fourni aucun changement appréciable. Une dissolution renfermant $\frac{1}{2593}$ de ce sel a donné :

Temps écoulés.	Résistances.
0.....	27880
25 jours	27960

L'application de la chaleur n'a pas non plus d'influence sensible, si l'on opère dans des ballons de porcelaine fermés. De plus grandes dilutions ne donnent pas un résultat plus concluant. Il semble en résulter que, pour les chlorures alcalins, le phénomène de décomposition n'a pas lieu, au moins aux températures ordinaires [1].

Chlorure de magnésium.

Ce sel éprouve aux grandes dilutions une faible diminution de résistance avec le temps. Le même phénomène a lieu sous l'influence d'une élévation de température et semble dû à une cause analogue à celle que nous avons signalée pour le perchlorure de fer.

CONCENTRATION : $\frac{1}{12550}$.

Dissolution non chauffée.

Temps.	Résistance R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
0	121400	0
1 jour	121100	0,0024
3 jours	121100	0,0024
31 »	120300	0,0091

Dissolution chauffée à 100°.

0	120100	0,0107
31 jours	120500	0,0074

Chlorure d'aluminium.

Je dois à l'obligeance de M. Friedel des échantillons de ce sel, à l'état de cristaux incolores parfaitement purs.

---

(1) L'altération pourrait avoir lieu aux températures élevées et disparaître assez vite sous l'influence du refroidissement, pour n'être pas accessible à l'expérience. De nouvelles mesures, actuellement en cours d'exécution et faites directement aux températures élevées, me permettront d'éclaircir ce point.

M. Friedel m'ayant remis en même temps une dissolution assez concentrée, faite depuis treize mois et analysée récemment dans son laboratoire, j'en profitai pour étudier ce qui se passe aux grandes concentrations. La richesse de cette dissolution était $\frac{1}{55,51}$. Je fis une autre dissolution fraîche de même concentration et je les comparai. J'obtins les résultats suivants :

	ohms
Dissolution ancienne.....	756,9
Dissolution fraîche.....	756,5
La même maintenue 36 min. à 100°.	754,9

Les dissolutions concentrées ne subissent donc aucun changement sensible sous l'influence du temps ou de l'échauffement.

J'ai observé ensuite des dissolutions plus étendues.

CONCENTRATION : $\frac{1}{1333}$.

Dissolution froide.

Temps.	Résistances.
0.....	13010
7 jours.....	12990
14 »	13020

Chauffée à 65°.

Durées de l'échauffement.	Résistances.
15 minutes.....	13010
52 »	13050

Il ne se produit donc rien de sensible depuis la température ordinaire jusqu'à 65°.

Même dissolution chauffée à 81°.

Durées de l'échauffement.	Résistances R.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
15 minutes.....	12900	0,0085
72 »	12790	0,0169
Refroidie depuis 2 jours	12970	0,0031

La diminution de résistance devient sensible. Elle atteint $\frac{1}{60}$ de la résistance totale. Le retour à l'état primitif par le refroidissement se manifeste ensuite nettement.

Même dissolution chauffée à 100°.

Durées de l'échauffement.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
16 minutes	12430	0,0446
48 »	12150	0,0661
147 »	12190	0,0630

Le phénomène s'accentue et la diminution de résistance atteint maintenant presque 7 pour 100. La liqueur a atteint son équilibre après quarante-huit minutes de chauffe.

Liquide chauffé à 100°, puis refroidi.

Durées du refroidissement.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
0	12190	0,0630
1 jour.....	12360	0,0500
7 »	12780	0,0177
14 »	12990	0,0015

Après un intervalle de quatorze jours, la résistance primitive a reparu et ne change plus.

Influence de la concentration. — A mesure que la dilution croît, l'altération se manifeste pour des températures de plus en plus basses, et son importance s'accroît à une température donnée. En même temps le retour en sens inverse se ralentit.

CONCENTRATION : $\frac{1}{3264}$.

Dissolution froide.

Temps.	Résistances.
0 jours.....	30750
31 »	30830
108 »	30650

L'altération est insensible.

Chauffée à 50°.

Durées.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
25 minutes	30420	0,0107
60 »	29920	0,0270
96 »	29900	0,0276

La variation de résistance dépasse $\frac{1}{40}$.

Chauffée à 100°.

15 minutes	26300	0,1447
40 »	23800	0,2260

La résistance diminue de près de $\frac{1}{4}$.

Chauffée à 100°, puis refroidie, depuis

0	23800	0,2260
3 jours.....	27680	0,0998
7 »	28750	0,0650
21 »	29800	0,0309
87 »	30500	0,0081

Le retour à l'état primitif n'est à peu près complet qu'au bout de trois mois.

CONCENTRATION : $\frac{1}{27755}$.

Dissolution froide.

Temps.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
0	208400	»
1 jour.....	208900	»
5 jours.....	207600	0,0038
23 »	206300	0,0101
55 »	205800	0,0125

Chauffée à 41°.

Durées.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
30 minutes	205300	0,0149
61 »	202900	0,0264

Chauffée à 59°.

35 minutes	195700	0,0609
71 »	190300	0,0869

Chauffée à 100°.

1 minute	136400	0,3455
9 »	99100	0,5245
27 »	98000	0,5298

Chauffée à 100°, puis refroidie, depuis

0	98000	0,5298
2 jours	105700	0,4928
7 »	122600	0,4117
14 »	140000	0,3298
33 »	163000	0,2179
76 »	191300	0,0821

L'altération se produit cette fois à la température ordinaire. Elle devient plus considérable aux températures élevées, et le retour vers l'état primitif est plus lent.

Influence d'un excès d'acide. — L'addition d'acide chlorhydrique donne lieu à un phénomène de rétrogradation analogue à celui que nous avons observé avec le chlorure de fer.

Pour le constater, j'ai fait un mélange à volumes égaux de la dissolution d'acide chlorhydrique $\frac{1}{13200}$ et de la dissolution du chlorure d'aluminium $\frac{1}{3264}$, dont les conductibilités sont peu différentes. La solution de chlorure avait été préalablement portée à 100° et accusait la résistance 23800.

Le mélange, aussitôt après sa préparation, donna 25350.

Il fut porté, pendant dix minutes, à la température 100°.

Immédiatement après son refroidissement, il fournit 27810.

Cet échauffement a donc accru notablement la résis-

tance du mélange. Or il est établi, par l'ensemble des résultats qui précèdent, que si le chlorure d'aluminium avait été porté seul à 100° une seconde fois, sa résistance n'aurait pu que diminuer, en se rapprochant de la limite qui convient à cette température. C'est, du reste, ce qu'on vérifie par une expérience directe. L'addition de l'acide chlorhydrique a donc changé cette limite, en la rapprochant de l'état primitif du sel.

Chlorure double de rhodium et de sodium.

Des échantillons purs et cristallisés de ce sel ont été mis à ma disposition par M. Debray, qui avait observé de singuliers changements de coloration dans ses dissolutions. Ces cristaux, de couleur violette, communiquent à une dissolution étendue une nuance rose, qui passe progressivement au jaune sous l'influence d'une première modification moléculaire. Ce premier changement de constitution exige à froid plusieurs jours pour s'accomplir. Il devient rapide sous l'influence de la chaleur et ne paraît pas être réversible, car les dissolutions jaunies ne reprennent pas leur couleur primitive, même par une addition d'acide chlorhydrique.

La diminution de résistance, extrêmement lente pendant cette première période, s'accélère un peu quand le changement de coloration est terminé, mais en restant beaucoup plus lente que dans les chlorures précédents. Finalement on observe un phénomène de modification réversible, comme dans les cas déjà étudiés. Le retour inverse, après échauffement et refroidissement, se manifeste avec netteté ; mais les dissolutions varient encore après plusieurs mois d'observation et continuent à se rapprocher de leur limite.

Dans ce composé l'influence de la concentration est bien moins accusée que dans les précédents. Des altéra-

tions déjà très profondes sont observées, même à la température ordinaire, dans une liqueur de concentration $\frac{1}{109,6}$.

Le Tableau suivant contient les principaux résultats.

CONCENTRATION : $\frac{1}{109,6}$.

Dissolution froide.

Temps.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
30 minutes.....	5285	»
2 jours.....	5194	0,0172
7 »	4796	0,0925
83 »	4119	0,2206
Chauffée à 100°.		
15 minutes.....	4526	0,1436
32 »	3616	0,3158
120 »	3184	0,3975
Chauffée à 100°, puis refroidie, depuis		
0.....	3184	0,3975
10 jours.....	3265	0,3822
83 »	3429	0,3512

CONCENTRATION : $\frac{1}{1077}$.

Dissolution froide.

0.....	45880	»
2 jours.....	45640	0,0052
4 »	43720	0,0471
9 »	41500	0,0955
97 »	34730	0,2430
Chauffée à 51°,6.		
32 minutes.....	42910	0,0647
64 »	31370	0,3163

Chauffée à 100°.

5 minutes.....	33100	0,2786
30 »	26060	0,4320
105 »	20740	0,0480

Chauffée à 100°, *puis refroidie.*

0.....	20740	0,5480
17 jours.....	20960	0,5432
45 »	21160	0,5388
97 »	21670	0,5277

CONCENTRATION : $\frac{1}{5349}$.

Dissolution froide.

Temps.	Résistances.	$\frac{R_0 - R}{R_0}$.
0.....	206000	»
2 jours.....	206500	— 0,0024
4 »	204000	+ 0,0097
16 »	184700	0,1034
91 »	152600	0,2592

Chauffée à 100°.

15 minutes.....	125400	0,3913
30 »	107100	0,4801
80 »	90300	0,5616

Chauffée à 100°, *puis refroidie, depuis*

0.....	107100	0,4801
2 jours.....	107800	0,4767
63 »	110300	0,4646
91 »	112400	0,4544

L'influence de l'addition d'acide a été étudiée en ajoutant à la dissolution $\frac{1}{1077}$ préalablement maintenue à 100°, pendant cent cinq minutes, un volume égal de la solution d'acide chlorhydrique au $\frac{1}{13200}$. Ce mélange augmente de résistance lentement à froid, rapidement à 100°. Il

atteint dans ce dernier cas un équilibre qui ne change plus ensuite, sans doute parce que le chlorure est régénéré presque en entier.

Mélange non chauffé.

0.....	25400
2 jours....	26670
14 »	33090

Mélange porté à 100° *pendant quarante-deux minutes et refroidi depuis*

0.....	39630
2 jours.....	39520
14 »	39610

L'addition de chlorure de sodium ne paraît, au contraire, exercer aucune influence sensible sur l'état du sel.

Bichlorure de platine.

L'altération réversible des liquides qui précèdent ne paraît pas être affectée d'une manière sensible par l'action de la lumière. Il n'en est pas de même des chlorures de platine et d'or.

Le chlorure de platine conservé à l'abri de la lumière, soit dans un ballon de porcelaine, soit dans un flacon de verre entouré de papier noir (1), présente des phénomènes identiques à ceux que nous avons décrits pour le chlorure ferrique.

Mais, si l'on expose la dissolution à la lumière du jour, les modifications deviennent incomparablement plus rapides dans les deux sens, sans que, cependant, la composition limite des dissolutions paraisse changée.

Prenons comme exemple une dissolution au $\frac{1}{1593}$:

(1) Je me suis assuré que les parois des vases de verre n'exercent pas dans cette circonstance de perturbations comparables à la grandeur du phénomène observé.

Dans l'obscurité.

Temps.	Résistances.
0	26280
36 heures	23240
7 jours	19660
129 »	14620

A la lumière du jour.

0	26280
$5^h 32^m$	19630
30^h (9^h de nuit)	16500
7 jours	14420

A la lumière solaire directe.

0	26280
56 minutes	19060
96 »	15860

Ainsi l'altération qui se produit en sept jours dans l'obscurité n'exige que cinq heures trente minutes à la lumière du jour, et cinquante minutes environ au soleil.

Si une dissolution éclairée est soustraite à l'action de la lumière, son altération se ralentit en restant plus rapide que celle de la dissolution maintenue dès le début dans l'obscurité. Si on l'éclaire de nouveau, on observe une nouvelle accélération.

Les mêmes phénomènes se manifestent aux températures plus élevées.

Même liquide chauffé à 100°.

Dans l'obscurité.

Temps.	Résistances.
0	26280
45 minutes	20040
105 »	16250
187 »	14930

Au soleil.

0	26280
5 minutes	14330
15 »	12510

Dans le premier cas, la limite n'est pas encore atteinte au bout de trois heures. Dans le second, elle l'est en quelques minutes.

Même liquide chauffé à 100°, puis refroidi.

Dans l'obscurité.

Temps écoulés.	Résistances.
0	12510
1 jour	12670
5 »	13460

Au soleil.

0	12510
60 minutes	13520
120 »	13860

La rétrogradation est donc aussi accélérée par l'action de la lumière.

L'étude du chlorure de platine à des dilutions plus grandes fournit des résultats analogues. Mais la rétrogradation s'atténue et finit par devenir insensible. J'ai observé notamment les concentrations $\frac{1}{5368}$ et $\frac{1}{23206}$.

Sesquichlorure d'or.

Ce sel présente les mêmes particularités que le précédent, d'une façon encore plus marquée. Son altération, déjà rapide dans l'obscurité, est presque instantanée à la lumière. Il est nécessaire de préparer les dissolutions dans une salle obscure.

CONCENTRATION $\frac{1}{28256}$.

Dissolution froide.

Dans l'obscurité.

Temps.	Résistances.
9 minutes	283700
30 »	259700
$5^h 20$ »	237400
2 jours	231500

Au jour.

17 minutes.....	233300
51 »	230600

Au soleil.

1 minute.....	231800

La limite est atteinte dans ce dernier temps pendant le temps nécessaire à la préparation de la mesure.

L'altération totale paraît plus faible que sur le chlorure de platine. Cet effet est, probablement en partie, une apparence tenant à la modification rapide du liquide dans les premiers instants, avant la première mesure.

Dissolution chauffée à 100°.

Dans l'obscurité.

Temps.	Résistances.
0.....	283700
5 minutes.....	236500
31 »	217400

Au jour.

5 minutes	215000

Dissolution chauffée à 100°, *puis refroidie.*

Dans l'obscurité.

Temps.	Résistances.
0.....	217400
48 minutes.....	222600
27 heures.....	228000
3 jours.....	231700

Au jour.

0.....	217400
14 minutes.....	224700
71 »	229500
1 jour.....	230900

Le liquide revient en sens contraire exactement à la limite qu'il atteignait directement.

On obtient aux autres degrés de concentration des résultats tout à fait analogues. J'ai examiné, en particulier, les concentrations $\frac{1}{14128}$, $\frac{1}{6437}$, $\frac{1}{353}$. Dans cette dernière liqueur, l'altération est presque nulle.

En résumé, les phénomènes dont nous venons de faire l'étude s'étendent à des corps de formules variées. Ils paraissent affecter principalement les chlorures à plusieurs équivalents de chlore. Les chlorures à un seul équivalent, notamment les chlorures alcalins, ne manifestent que des altérations faibles ou nulles, soit que leur constitution ne se prête pas au même dédoublement, soit que leur molécule plus stable exige pour être détruite des dilutions supérieures à celles que nous avons pu observer, soit enfin que la rapidité des altérations les fasse échapper à l'expérience.

Dans tous les cas où nous avons pu étudier cette altération, elle présente un caractère de réversibilité parfaitement net, sous l'influence de conditions contraires à celles qui l'ont produite. Elle se distingue ainsi des autres phénomènes qui la compliquent dans certains cas et qui donnent lieu à des précipitations non réversibles de matières insolubles.

La lumière joue un rôle important dans la décomposition de plusieurs de ces substances et leur donne une constitution nouvelle, qui, sans elle, ne serait atteinte que très lentement. Cette action préalable peut sans doute contribuer à rendre plus faciles et plus rapides certaines réactions chimiques de ces corps, quand on les fait agir ensuite, même dans l'obscurité, sur des agents capables de les réduire [1].

---

[1] Ce travail a été fait au Laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne.

NOTE SUR LES PARANTHÉLIES;

PAR M. J.-L. SORET (1).

Les paranthélies sont, comme on le sait, des taches lumineuses que l'on observe quelquefois, dans la région du ciel opposée au Soleil, sur le cercle parhélique.

Bravais, dans ses beaux Mémoires sur les halos, a distingué différents paranthélies, parmi lesquels le plus important est celui de 120°, c'est-à-dire les deux taches blanches symétriques situées à la même hauteur que le Soleil au-dessus de l'horizon, et à 120° de distance azimutale de cet astre. C'est de ce météore que je m'occuperai en premier lieu dans cette Note.

Paranthélies de 120°.

Ce phénomène, comme tous ceux qui rentrent dans la catégorie des halos, doit être attribué à la présence de petits cristaux de glace en suspension dans l'atmosphère. Bravais (2) en a donné diverses explications; celles qu'il met en première ligne sont basées sur l'hypothèse que les cristaux efficaces ont une forme étoilée et présentent par

(1) Dans un travail récent, M. A. Cornu a ramené l'attention des physiciens et des météorologistes sur les halos, en faisant ressortir l'intérêt que l'étude et l'observation de ces phénomènes peuvent avoir pour la prévision du temps (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 31 mai 1886, p. 1210). C'est là ce qui m'engage à publier, avec quelques additions, une Note que j'avais présentée, il y a plusieurs années, à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève (séance du 6 avril 1876). L'apparition de paranthélies peut, en effet, être considérée comme un indice d'une grande tranquillité dans les couches élevées de l'atmosphère.

(2) *Mémoire sur les halos et les phénomènes optiques qui les accompagnent* (*Journal de l'Ecole Polytechnique*, XXXIe Cahier, p. 148); *Notice sur les halos* (*Annuaire météorologique de la France pour* 1851, p. 180).

conséquent des *angles rentrants*. Le cas le plus simple est celui où les rayons solaires ne pénètrent pas dans le cristal, mais sont réfléchis successivement sur les deux surfaces adjacentes d'un angle dièdre rentrant de 60° ou de 120°; quelle que soit la position du cristal, pourvu que l'axe en soit *vertical*, le rayon ayant subi ces deux réflexions reviendra dans une direction telle qu'il semble provenir d'un point situé à la même hauteur que le Soleil et à une distance azimutale de 120°. On aura dans cette direction une image du Soleil, à la droite comme à la gauche de l'observateur. Dans plusieurs autres cas, où les rayons pénètrent par réfraction dans l'intérieur de prismes étoilés, il peut aussi se produire des paranthélies de 120° qui auront une grande intensité lumineuse quand les rayons seront totalement réfléchis sur deux des surfaces intérieures du cristal.

En outre, Bravais (1) a signalé un cas où le paranthélie de 120° peut être produit par des cristaux simples, sans angles rentrants et à axe vertical, pourvu que la base du prisme soit un hexagone allongé et non un hexagone régulier.

A l'occasion de Conférences sur l'Optique météorologique, que j'ai été appelé à faire à l'Université de Genève (1876), j'ai répété l'expérience bien connue du prisme tournant pour la reproduction des phénomènes parhéliques. J'employais, non pas un prisme triangulaire équilatéral, comme on le fait ordinairement, mais un prisme hexagonal régulier en flint. J'ai observé que les paranthélies de 120° se produisaient de la manière la plus nette, ce qui ne rentre pas dans les explications de Bravais, lesquelles supposent ou des angles rentrants, ou un prisme à base hexagonale allongée (2).

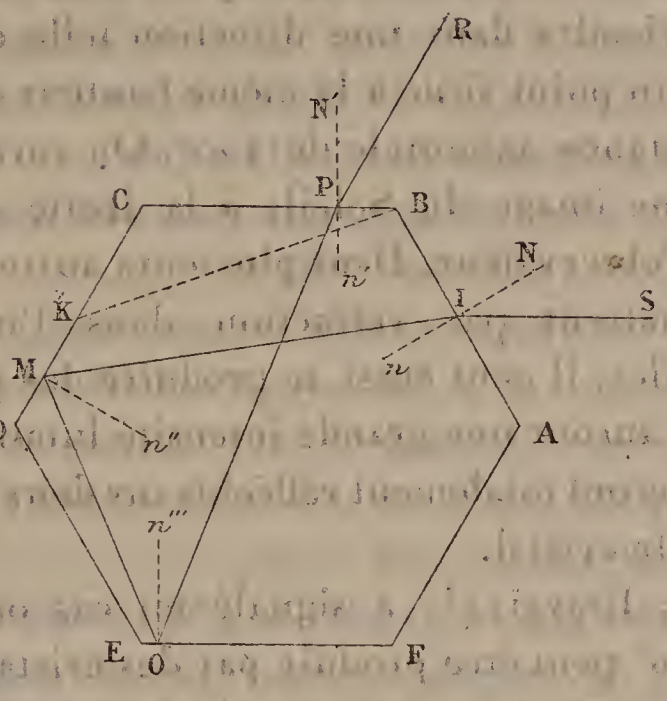
---

(1) *Notice sur les parhélies situés à la même hauteur que le Soleil* (*Journal de l'École Polytechnique*, XXXe Cahier, p. 88).

(2) Verdet paraît avoir compris la possibilité du paranthélie de 120°

Il est facile de comprendre ce qui se passe dans ces conditions : les rayons efficaces suivent la marche indiquée dans la *fig.* 1. Un rayon SI tombant sur la face AB se réfracte en M sur la face CD ; il est réfléchi en O sur la

Fig. 1.



face EF ; il subit une seconde réflexion et vient sortir par la face B'C suivant la direction PR. Dans ce cas, l'angle d'incidence SIN sera toujours égal à l'angle d'émergence RPN'. En effet, si l'on mène les normales NIn, N'Pn', Mn'' et On''', on voit facilement que

$$\mathrm{OM}\,n'' = n''\mathrm{MI} = 60^\circ - n\mathrm{IM}$$

et que

$$\mathrm{MO}\,n''' = n'''\mathrm{OP} = n'\mathrm{PO} = 60^\circ - \mathrm{OM}\,n'',$$

d'où

$$n'\mathrm{PO} = n\mathrm{IM}.$$

---

avec des prismes hexagonaux réguliers ; mais le sujet est exposé d'une manière très confuse dans ses *Conférences de Physique*, p. 799 et 800 : la *fig.* 275 est impossible, et, d'après le texte, les deux réflexions internes devraient nécessairement s'effectuer sur deux faces contiguës. Cette condition ne permet pas la production du paranthélie de 120° avec l'*hexagone régulier*.

Ces angles étant égaux, les angles RPN′ et SIN doivent l'être aussi. Il s'ensuit que l'angle du rayon émergent avec le rayon incident est constant et égal à l'angle de 60° que font entre elles les normales aux faces AB et BC, et cela quelle que soit l'orientation du prisme entre certaines limites au delà desquelles le rayon ne peut plus suivre la marche indiquée. L'œil placé en R verra donc une image blanche du Soleil dans la direction de P, c'est-à-dire à une distance azimutale du Soleil de 120°.

Ce résultat est d'ailleurs conforme aux formules générales de Bravais (théorème VIII).

Il est évident que la marche inverse produirait un phénomène analogue et qu'un rayon solaire parallèle à SI, atteignant la face AB près de A, se réfracterait sur DE, se réfléchirait sur BC, puis sur AF, en produisant le second paranthélie de l'autre côté du Soleil.

De même des rayons parallèles à SI, tombant sur la face AF, suivront des marches symétriques de celles que nous venons de décrire et contribueront ainsi à la production de ces deux paranthélies.

Il est facile de s'assurer expérimentalement que les choses se passent comme nous l'avons indiqué. On prend une bougie comme source de lumière et, en interceptant les rayons avec une carte placée successivement devant les faces du prisme hexagonal, on détermine les faces d'entrées des rayons qui produisent l'image incolore correspondant au paranthélie et caractérisée par son immobilité lors même qu'on fait tourner le prisme. Quant aux faces sur lesquelles s'effectue la réflexion, on les reconnaît aisément, par exemple en les mouillant avec de l'eau qui altère le pouvoir réflecteur du flint.

Les positions limites entre lesquelles le rayon peut suivre la marche indiquée se déterminent sans difficulté [1]. Le

---

[1] Dans ce cas, comme dans tous ceux que j'aurai à examiner, je sup-

prisme étant régulier, pour que le rayon OP puisse atteindre la face BC, il faut que l'angle n'PO, et par conséquent l'angle égal nIM, soit plus petit que 30°. On tirera de là la valeur maximum de l'angle SIN par la formule ordinaire de la réfraction. Pour le flint, on trouve 51°43′; pour la glace ($n = 1,310$), on trouve 40°55′.

D'autre part, on a la plus petite valeur de l'angle SIN quand I coïncide avec le point B et que M coïncide avec le point K milieu de la face CD; car, pour tout angle d'incidence plus petit, le rayon n'atteindrait pas la face EF. En résolvant le triangle BCK, on trouve que l'angle CBK = 19°6′; par suite, la valeur minimum de l'angle nIM est de 10°54′, car elle est égale à 30° — CBK. On tire de là 17°15′,5 pour la valeur minimum de l'angle SIN dans le cas du flint, et 14°20′ dans le cas de la glace.

Bien qu'avec la glace aucune des deux réflexions ne soit totale, l'intensité lumineuse doit être assez considérable; en effet, pendant une rotation entière du prisme, chacune des six faces sert deux fois de face d'entrée des rayons pour la production du paranthélie de gauche, et deux fois pour la production du paranthélie de droite. J'ai répété la vérification expérimentale avec un prisme hexagonal régulier, formé de lames de verre et rempli d'eau; en le faisant tourner on aperçoit les paranthélies, soit par vision directe avec une lumière quelconque, soit par projection avec un faisceau de rayons solaires. L'intensité est beaucoup plus faible qu'avec le prisme de flint, mais elle est encore bien sensible.

Dans ce qui précède, nous avons supposé le prisme régulier; mais la marche des rayons que nous avons indiquée peut encore se réaliser, entre certaines limites, quand la base du prisme est allongée dans un sens ou dans l'autre,

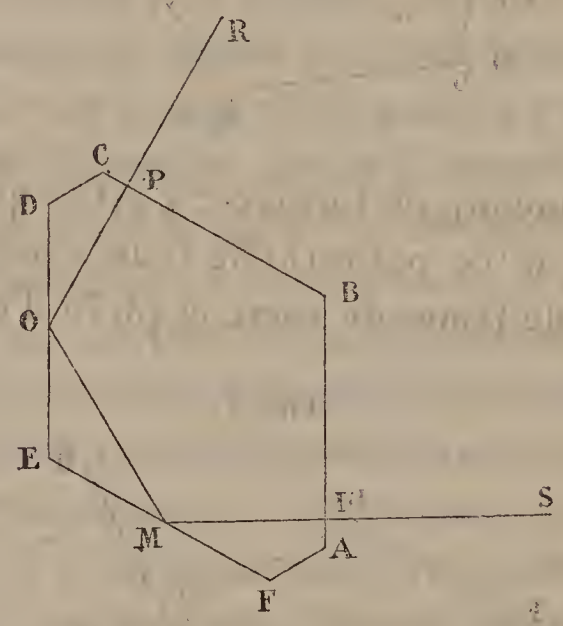
---

poserai, pour simplifier, que le rayon incident est horizontal, soit que le Soleil est à l'horizon.

par suite d'un développement inégal des faces parallèles à l'axe.

Le premier cas que nous venons d'étudier n'est pas le seul où un cristal simple puisse donner lieu aux paranthélies de 120°. Un second cas est celui que Bravais a signalé pour un prisme à base hexagonale allongée par développement de deux paires de faces opposées. La marche du rayon est indiquée par SIMOPR, ou l'inverse (*fig.* 2) ; le

Fig. 2.

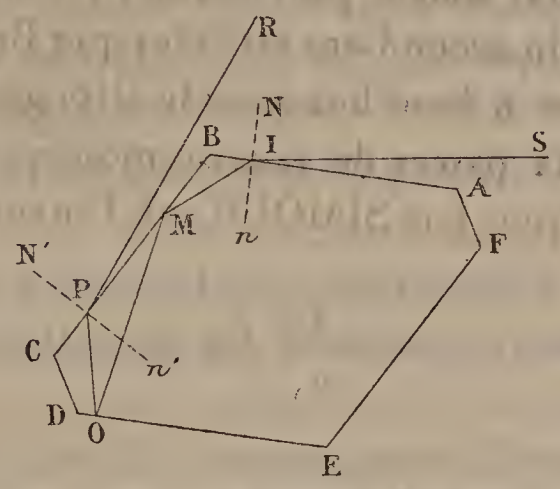


dessin correspond à la position où l'incidence est normale sur la face d'entrée AB ; mais l'efficacité s'étend à des positions voisines entre des limites assez étendues dépendant de l'allongement de la base du prisme. L'intensité lumineuse est considérable, parce que les deux réflexions intérieures sont totales le plus souvent.

Le même hexagone allongé donne encore le paranthélie par une autre marche des rayons qui est représentée en SIMOPR ou l'inverse (*fig.* 3). Il est facile de voir que, dans ce troisième cas, comme dans celui de Bravais, l'angle d'émergence N'PR est toujours égal à l'angle d'incidence SIN. Les valeurs de ce dernier angle pour lesquelles il y a efficacité sont comprises entre 90° et 40° 55′, la seconde de

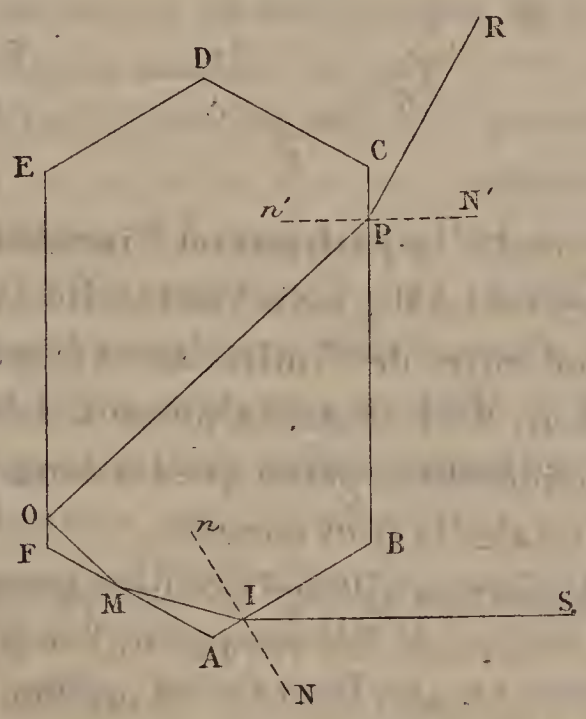
ces limites ne pouvant être atteinte que si la base est aussi allongée que possible, c'est-à-dire réduite à un losange. La réflexion en M est totale ; je ne crois pas cependant

Fig. 3.



qu'il y ait beaucoup de lumière : c'est ce que je conclus de l'observation de ce paranthélie faite avec un prisme-losange, formé de lames de verre et plein d'eau.

Fig. 4.



Un quatrième cas se présente avec un prisme dont la base est allongée par le développement d'une seule paire de faces opposées, comme le montre la *fig.* 4. La marche

du rayon est indiquée par SIMOPR, ou l'inverse. La réflexion est totale en M. Les valeurs limites de l'angle d'incidence SIN sont de 90° et 40° 55′. Dans la position représentée, on voit qu'un rayon parallèle à SI, tombant sur la face CD, produira l'autre paranthélie par une marche symétrique de celle qui est tracée. Il doit y avoir plus de lumière dans ce cas que dans le précédent, parce que l'angle d'incidence interne en O est plus grand.

En résumé, pour qu'un cristal simple à axe vertical et à base hexagonale produise les paranthélies de 120°, il faut :

Que les faces d'immergence et d'émergence des rayons soient contiguës l'une à l'autre;

Qu'à l'intérieur du cristal les rayons subissent deux réflexions sur des faces faisant entre elles un angle, soit de 60° (*fig.* 1 et 3), soit de 120° (*fig.* 2 et 4).

Je ne prétends point que les cristaux étoilés ne jouent pas de rôle dans l'apparition de ce météore; j'ai seulement voulu montrer que les cristaux simples à base hexagonale régulière ou allongée peuvent aussi le produire de plusieurs manières.

La préférence de Bravais pour l'hypothèse des cristaux étoilés se rattachait sans doute aux réflexions totales qui interviennent plus souvent que dans l'hypothèse de cristaux simples ([1]). Mais on a quelque difficulté à concevoir l'existence de prismes étoilés assez allongés dans le sens de l'axe pour en justifier la position verticale, et en même temps assez purs pour permettre le libre passage des rayons dans leur intérieur. D'ailleurs, pour les paranthélies de 120°, nous avons vu que Bravais lui-même a indiqué une forme de cristal simple avec laquelle les réflexions sont

([1]) Il y a, du reste, quelque confusion dans les indications de Bravais sur les cas de réflexion totale.

totales (*fig.* 2). A mon sens, c'est cette forme qui doit être la plus favorable à l'apparence du météore.

Autres paranthélies.

Lorsque les rayons, après deux réflexions intérieures, ressortent par une face non adjacente à la face d'entrée, le phénomène change.

Il est bien connu que, si la face de sortie est opposée à la face d'entrée, le rayon émergent est parallèle au rayon incident : l'image coïncide avec le Soleil.

Bravais a examiné le cas où le rayon ressort par la face d'entrée après les deux réflexions intérieures. Il se forme alors un paranthélie coloré à une distance azimutale de 98° 10′ du Soleil : les angles d'incidence et d'émergence n'étant pas généralement égaux, la déviation des rayons varie avec leur indice de réfraction ; mais il y a une position de minimum pour laquelle il y a efficacité. Ce paranthélie, qui a été observé plusieurs fois, peut aussi être produit par des cristaux étoilés (*voir* Table VIII de Bravais).

Un autre cas d'efficacité, qui n'a pas été signalé par Bravais, peut se présenter avec un prisme simple à base hexagonale allongée. La marche du rayon est représentée par SIMOPR, ou l'inverse (*fig.* 5). En désignant par φ l'angle que le rayon émergent PR fait avec le rayon incident SI, et par i, i' et r les angles SIN, N′PR et nIM, on voit que $\varphi = 120° - i - i'$; mais, en désignant par n l'indice de réfraction, on a

$$i = \text{arc sin}\,[n \sin r] \quad \text{et} \quad i' = \text{arc sin}\,[n \sin (60° - r)].$$

On a donc

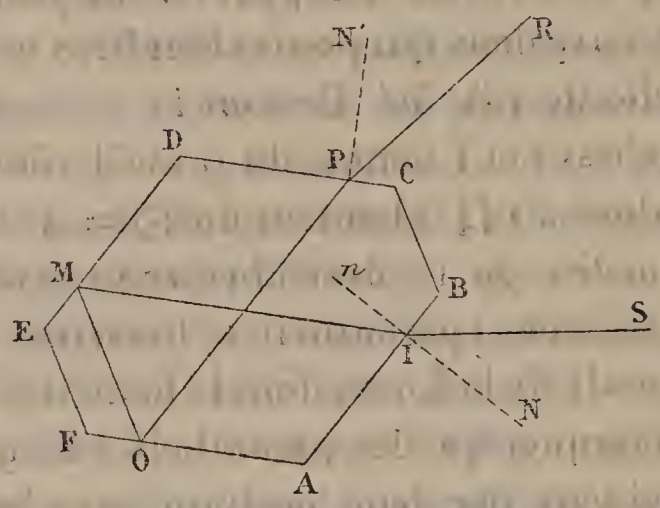
$$\varphi = 120° - \text{arc sin}\,[n \sin r] - \text{arc sin}\,[n \sin (60° - r)];$$

d'où

$$d = -\frac{n \cos r}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 r}}\,dr + \frac{n \cos (60° - r)}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 (60° - r)}}\,dr.$$

Cette expression se réduit à 0° lorsque $r = 30°$; il y a donc pour cette valeur un maximum de φ et, par conséquent, une position d'efficacité. Avec la glace, pour laquelle $n = 1,31$, on trouve dans ce cas $i = 40°55'$ et $\varphi = 38°10'$. L'observateur placé en R verra donc un paranthélie coloré dans la direction de P, c'est-à-dire à une distance azimutale de 141°50′ du Soleil quand cet astre

Fig. 5.



sera à l'horizon (¹). Cette distance augmentera avec la hauteur du Soleil, comme cela a lieu pour le parhélie de 22°. Le rouge est tourné du côté du Soleil; l'intensité ne peut être très considérable; mais on ne voit pas de raison bien positive pour que ce paranthélie ne soit pas aussi lumineux que celui de 98°10′, les angles d'incidence et de réflexion étant les mêmes dans les deux cas.

J'ai vérifié expérimentalement la production de ce paranthélie en employant le prisme d'eau à base losange dont j'ai déjà parlé. En regardant dans la direction convenable et en faisant tourner lentement le prisme, on voit très facilement l'image colorée de la source de lumière se déplacer jusqu'à une certaine limite pour reculer ensuite. En faisant tourner rapidement le prisme, on

(¹) Ce résultat peut aussi se déduire du théorème VIII de Bravais.

distingue encore cette image dans la traînée lumineuse correspondant au cercle parhélique. On réussit aussi à la projeter, mais l'intensité est faible et les couleurs difficiles à distinguer.

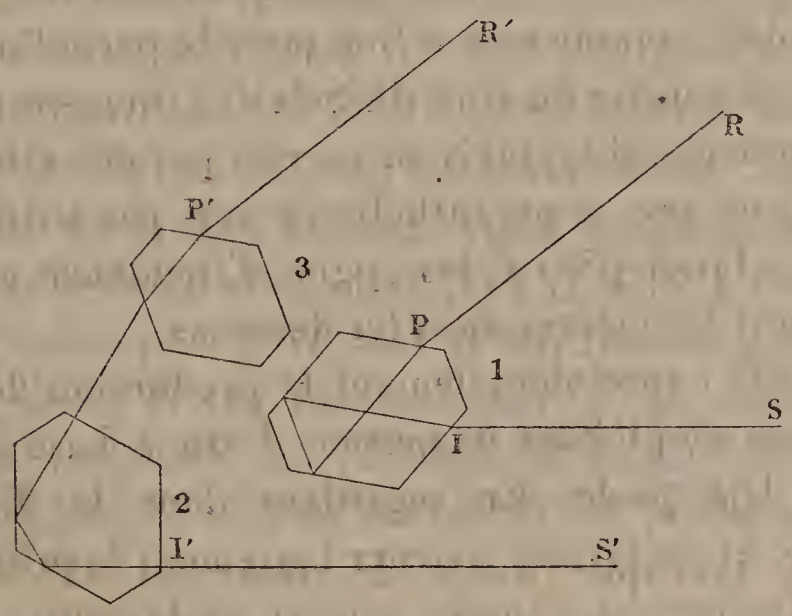
Bravais a signalé deux autres cas dans lesquels des cristaux étoilés peuvent produire le même paranthélie de 141°50′; mais il ne paraît pas admettre que ce météore ait jamais été observé. Cependant, parmi les observations qu'il cite et qu'il cherche à rapporter au paranthélie de 120°, il s'en trouve deux qui pourraient bien correspondre à ce paranthélie de 141°50′. Ce sont :

Celle de Lebossu et Étienne, du 9 avril 1666. Distance azimutale évaluée à 144°; hauteur du ⊙ = 42°;

Celle de Gmelin, du 1er décembre 1742 (ancien style). Deux parantisélènes (paranthélies lunaires) à 144° de distance azimutale de la Lune, dont la hauteur était de 17°.

Il est à remarquer que les paranthélies de 98° 10′ et de 141°50′ coïncident par leur position avec les parhélies

Fig. 6.



de 22° du faux soleil ou paranthélie de 120°. Si les circonstances sont telles que les deux phénomènes se produisent à la fois, l'intensité lumineuse pourra augmenter.

Par exemple, supposons qu'il se trouve à 141°50′ de

distance azimutale du Soleil des cristaux à axe vertical et à base hexagonale allongée, forme simple la plus favorable à la production du paranthélie de 120° (voir *fig.* 2). Ceux de ces cristaux qui ont une orientation voisine de celle du prisme 1 (*fig.* 6) donneront directement le paranthélie de 141°50′; ceux qui sont orientés approximativement, comme le prisme 2, dévieront de 120° les rayons solaires, lesquels atteignant ensuite des cristaux, tels que le prisme 3, subiront une nouvelle déviation de 21°50′ et contribueront à l'apparition du paranthélie de 141°50′ (1).

Je crois avoir examiné, dans ce qui précède, tous les cas d'efficacité pouvant résulter de deux réflexions à l'intérieur de cristaux simples à base hexagonale et à axe vertical.

Je dois mentionner, en outre, un maximum de lumière se produisant sur le cercle parhélique dans les mêmes circonstances, à cette différence près qu'il est dû à trois réflexions internes au lieu de deux.

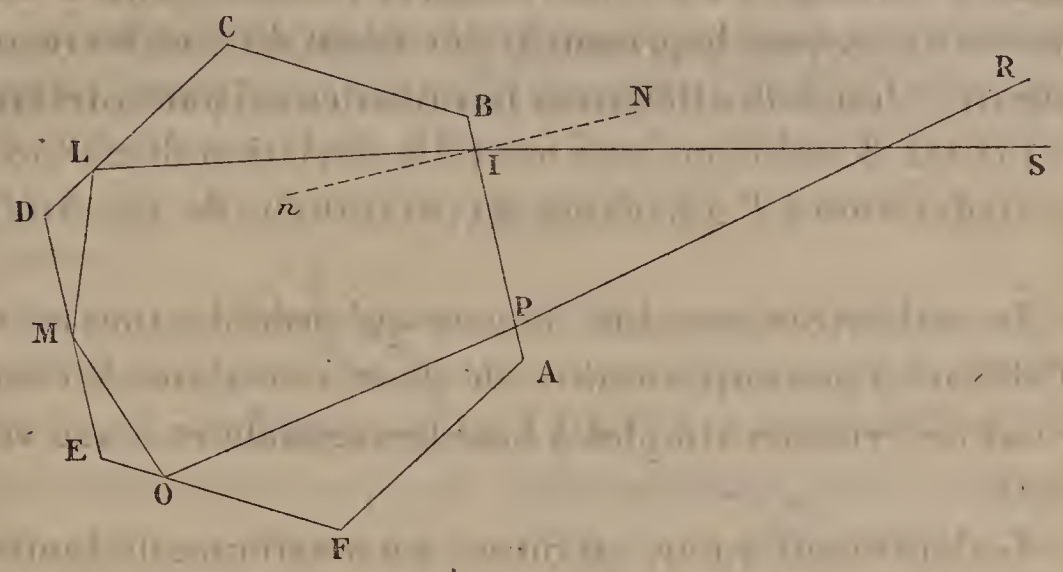
Je l'ai observé en faisant tourner le prisme d'eau à base hexagonale régulière dont j'ai parlé plus haut. Il se présente à une distance azimutale de 153° environ de la source de lumière. Assez nettement terminé du côté du Soleil, il s'étend de quelques degrés du côté opposé en diminuant rapidement d'éclat. Il s'explique de la manière suivante :

Un rayon entrant par la face AB d'un prisme hexagonal régulier (*fig.* 7) peut ressortir par la même face en suivant la marche SILMOPR, ou l'inverse. Dans un prisme de glace, les réflexions en L et O sont seulement partielles, tant que l'angle de réfraction *n*IL est plus

(1) Bravais a indiqué que l'on a aussi dans cette même position un paranthélie de second ordre provenant de quatre réflexions internes, et dont l'intensité lumineuse doit être très faible (*Journal de l'École Polytechnique*, XXXIe Cahier, p. 186).

grand que 10° 15′, ce qui correspond à un angle d'incidence SIN de 13° 28′ (¹). A partir de cette limite, les trois réflexions, en L, M et O, sont totales et l'intensité lumineuse devient brusquement très grande, les rayons paral-

Fig. 7.



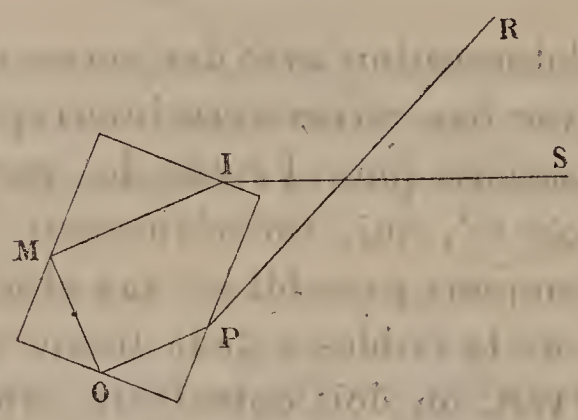
lèles à SI qui peuvent suivre la même marche formant un faisceau assez large. Mais cette largeur diminue rapidement si l'angle nIL devient plus petit que 10° 15′, et la lumière est complètement interceptée dès que cet angle est inférieur à 6° 35′, ce qui correspond à un angle d'incidence SIN de 8° 38′, 5. L'angle formé par le rayon émergent PR avec le rayon incident SI est égal au double de l'angle d'incidence SIN. Il résulte de là qu'il doit apparaître sur le cercle parhélique une sorte de paranthélie ou tache lumineuse blanche, commençant brusquement à 153° 4′ de distance azimutale du Soleil, et se prolongeant de l'autre côté par une queue dégradée, dont la limite est à 162° 43′.

J'ajouterai encore un mot sur le cas où les cristaux ont leur axe horizontal et se disposent de telle sorte que leur

(¹) Je suppose, comme dans les cas précédents, que le rayon incident est horizontal : la limite varie avec la hauteur du Soleil.

section horizontale soit un rectangle. On sait que c'est aux cristaux orientés de cette manière que l'on attribue l'apparition de l'anthélie et d'autres météores. Il se présente avec ces cristaux un cas d'efficacité qui ne doit pas se réaliser souvent, mais qui mérite cependant d'être signalé à l'attention des observateurs. Il correspond à une marche des rayons représentée par SIMOPR, ou l'inverse (*fig.* 8), c'est-à-dire lorsque le rayon entre par une face

Fig. 8.



pour ressortir par une face contiguë après deux réflexions internes. On reconnaît facilement qu'il y a une position de minimum si les réflexions internes s'effectuent sous un angle de 45°; il se forme, par suite, deux paranthélies colorés, le rouge opposé au Soleil, et situé à 134° 16′ de distance azimutale. Mais la lumière doit être faible, parce que le rayon est très incliné à l'entrée et à la sortie, et que les réflexions internes ne sont que partielles. Il faut, en outre, que la section rectangulaire des cristaux ne soit pas trop allongée.

En faisant tourner une auge rectangulaire formée de lames de verre et pleine d'eau, on obtient facilement la confirmation expérimentale de ces données théoriques.

Ce météore coïnciderait par sa position avec les parhélies de 46° de l'anthélie que peuvent donner des cristaux de même forme, coïncidence qui favoriserait l'apparition

du phénomène. Certains cristaux étoilés peuvent aussi le produire (*voir* Table VIII de Bravais).

Parmi les observations que cite Bravais, il en est une ou deux que l'on pourrait rapporter à ce paranthélie (Scheiner, Löwitz); mais cela paraît fort incertain.

En terminant, je me permets de rappeler aux observateurs la recommandation de Bravais sur l'utilité de l'emploi du polariscope dans l'étude des phénomènes de halos. Beaucoup de questions peuvent être tranchées par cet examen.

En outre, l'observation avec des verres colorés, particulièrement avec des verres verts interceptant le rouge, peut être avantageuse pour l'étude des paranthélies, tels que celui de 98° 10′, qui, théoriquement, sont colorés, mais qui ont toujours paru blancs aux observateurs, sans doute à cause de la faiblesse de la lumière. En interposant un verre vert, on doit obtenir un déplacement sensible du maximum d'intensité, ce qui donnerait une bonne vérification de la théorie.

SUR UN POINT DE LA CHIMIE ANALYTIQUE DU GALLIUM;

PAR M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Lorsque, il y a quelques années [1], je m'occupai de la séparation du gallium d'avec les autres éléments, je ne constatai pas de perte appréciable par volatilisation de $Ga^2 Cl^6$ pendant la dessiccation ménagée [2] des solutions

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. II; 1884.

[2] De 100° à 120° ou 125°.

chlorhydriques de gallium ; j'opérais, il est vrai, sur quelques milligrammes seulement de ce métal. Mais, comme, en chauffant plus fort, beaucoup de $Ga^2 Cl^6$ se volatilise, on pourrait craindre que, sur une quantité plus considérable de matière, il ne se produisît, même à 100° ou 120°, une perte non négligeable au point de vue analytique.

L'expérience montre, en effet, que ma première conclusion était un peu trop absolue et que la perte par vaporisation de $Ga^2 Cl^6$ devient sensible à la balance dès que la masse du $Ga^2 O^3$ atteint plusieurs centigrammes.

En opérant sur $0^{gr},0789$ de $Ga^2 O^3$, j'ai trouvé une perte de $0^{gr},0010,5$ par volatilisation de $Ga^2 Cl^6$ pendant deux dessiccations successives commencées à 100° et poussées ensuite jusqu'à 125°. Soit, pour une dessiccation, $0^{gr},0005,25$, ou 0,67 pour 100 (¹).

En présence d'acide sulfurique et par chauffage progressif jusqu'au rouge, la volatilisation du $Ga^2 Cl^6$ d'une solution chlorhydrique de gallium n'a pas été mesurable sur 8^{cgr} de $Ga^2 O^3$.

Dans les analyses exactes et lorsque la quantité de gallium n'est pas très petite, il faut donc opérer les dessiccations de chlorure dans un appareil permettant de recueillir les vapeurs de $Ga^2 Cl^6$, dont le meilleur absorbant est une lessive de potasse.

Paris, le 15 avril 1887.

(¹) Dans les 0,67 pour 100 sont comprises les pertes diverses qui ont pu se produire pendant les opérations; mais j'ai lieu de croire ces pertes très petites. On conçoit, d'ailleurs, que la perte varie un peu suivant la durée de l'exposition à 120° ou 125°.

SUR LA DISSOCIATION DE L'ACIDE OXALIQUE HYDRATÉ;

PAR M. H. LESCŒUR.

1. L'acide oxalique cristallise, comme on sait, avec $4^{éq}$ d'eau. L'hydrate $C^4H^2O^8$, $2H^2O^2$ s'effleurit à une douce chaleur. Voici comment s'effectue sa dissociation progressive à la température de + 45° :

		Tension en millimètres de mercure.
		mm
Acide oxalique cristallisé	$C^4H^2O^8 + 4$ HO..	10,6
» » effleuri	$C^4H^2O^8 + 2,90$ HO..	10,6
» » très effleuri	$C^4H^2O^8 + 0,11$ HO..	10,6

Ainsi l'acide oxalique hydraté renferme toute son eau en un seul bloc. Il se déshydrate en donnant directement l'acide anhydre, sans engendrer d'hydrate intermédiaire.

2. Dans l'air humide, non seulement le produit effleuri reprend ses $4^{éq}$ d'eau; mais, quand la température est basse, il absorbe ensuite la vapeur aqueuse d'une façon lente, mais continue. Il présente alors des tensions nouvelles; on a trouvé à + 5° :

	Tension en millimètres de mercure.
	mm
$C^4H^2O^8 + 3,85$ HO inférieure à.....	1
$C^4H^2O^8 + 4,25$ HO.....	5,7
$C^4H^2O^8 + 4,60$ HO.....	5,5
$C^4H^2O^8 + 4,82$ HO parfaitement sec.....	5,5

L'expérience n'a point été poursuivie. Elle avait duré deux mois.

Ces résultats ne peuvent être interprétés que par l'existence d'un hydrate contenant plus de $4^{éq}$ d'eau.

3. La tension de dissociation de ces hydrates varie à peu près comme il suit, en fonction de la température.

	$C^4H^2O^8, 2H^2O^2$.	$C^4H^2O^2,(2+x)H^2O^2$.
0	mm	mm
5.....	».	5,7
10.....	»	8,6
20..... environ	1,3	»
30.....	2,8	»
40.....	7,1	»
67.....	44,5	»
78,6.....	84,0	»

A 100° le phénomène se complique par suite de la décomposition même de la molécule de l'acide oxalique. La tension croît d'une façon continue et dans une expérience atteignait 980^{mm} au bout de vingt-quatre heures.

4. L'emploi de l'acide oxalique comme point de départ de l'alcalimétrie a été proposé par Mohr en 1852. Cet auteur et beaucoup de chimistes pensent que ce produit abandonné à l'air libre renferme toujours exactement 2^{mol} d'eau. J'ai constaté qu'il n'en est pas toujours ainsi et avant moi MM. Erdmann, Vinkler, Hampe et d'autres ont remarqué que l'acide cristallisé renferme souvent plus d'eau que ne le veut la théorie.

L'usage de l'acide oxalique anhydre, proposé comme plus exact, n'est point pratique. Je préfère placer la provision d'acide oxalique cristallisé sous une cloche sur de l'acide sulfurique à 53° B. A la température ordinaire, cette substance ne s'effleurit pas, mais perd seulement l'eau surnuméraire. Elle présente alors une composition absolument constante.

RECHERCHES SUR LE GLYOXAL-BISULFITE D'AMMONIAQUE;

PAR M. R. DE FORCRAND.

Dans son Mémoire de 1857, Debus [1] a fait connaître un certain nombre de glyoxal-bisulfites cristallisés, notamment un glyoxal-bisulfite d'ammoniaque

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4),$$

qu'il obtenait en mélangeant deux dissolutions concentrées du glyoxal et du bisulfite d'ammoniaque et purifiant le précipité qui se forme par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Voici les analyses publiées par ce savant :

	Calculé pour $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4)$.	Trouvé. I.	II.	III.
C	10,08	10,13	9,83	»
H	4,20	4,53	4,48	»
AzH^4O (non dosé)	21,85	»	»	»
S^2O^4	53,78	»	»	52,80

Il importe de remarquer que, si les nombres obtenus pour le carbone et l'hydrogène concordent avec la formule adoptée, le dosage de l'acide sulfureux (la méthode employée n'est pas indiquée) a fourni un résultat un peu faible, et que l'ammoniaque n'a pas été dosée.

On trouve, dans le même Mémoire, la description et l'analyse de deux autres glyoxal-bisulfites :

$$C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO,$$
$$C^4H^2O^4, 2(BaO, S^2O^4), 7HO,$$

[1] *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 22.

qui sont hydratés l'un et l'autre; j'ai de nouveau préparé ces deux corps et déterminé leur composition, qui est bien celle indiquée par Debus [1].

Enfin, j'ai fait connaître un glyoxal-bisulfite de potasse qui se prépare comme celui de soude et qui est aussi un composé hydraté :

$$C^4H^2O^4, 2(KO, S^2O^4), 2HO.$$

Il résulte de ces recherches que sur les quatre glyoxal-bisulfites qui ont été décrits, un seul, celui d'ammoniaque, serait anhydre, tandis que les trois autres sont hydratés. On peut donc écrire la formule de ces derniers de deux manières différentes :

$$C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO,$$
$$C^4H^2O^4, 2(KO, S^2O^4), 2HO,$$
$$C^4H^2O^4, 2(BaO, S^2O^4), 7HO$$

ou

$$C^4H^2O^4, 2(NaO, HO, S^2O^4) + 2HO,$$
$$C^4H^2O^4, 2(KO, HO, S^2O^4),$$
$$C^4H^2O^4, 2(BaO, HO, S^2O^4) + 5HO,$$

et les considérer soit comme des combinaisons de glyoxal et de métasulfites MO, S^2O^4, soit comme des composés formés de glyoxal et de bisulfites ordinaires MO, HO, S^2O^4 [2].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (6), t. III, p. 232 et suiv.

(2) Je n'indique ces deux interprétations que pour traduire les résultats de l'analyse, sans vouloir indiquer par là l'existence probable de bisulfites ordinaires MO, HO, S^2O^4. Au contraire, les recherches que j'ai faites sur les bisulfites de soude et d'ammoniaque m'ont conduit à admettre que les bisulfites ordinaires NaO, HO, S^2O^4 et AzH^4O, HO, S^2O^4 n'existent pas, ni à l'état solide, ni à l'état dissous, et les travaux antérieurs de M. Berthelot sur les bisulfites de potasse ont prouvé que, si le bisulfite KO, HO, S^2O^4 peut exister en dissolution, il se transforme peu à peu en métasulfite KO, S^2O^4. Le métasulfite est donc le seul état stable des bisulfites. D'ailleurs il est probable que les glyoxal-bisulfites ne contiennent ni bisulfites, ni métasulfites. Ce sont des combinaisons salines de l'acide glyoxal-disulfureux $C^4H^2O^4, 2S^2O^4, H^2O^2$, acide bibasique.

Au contraire, le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque ne pourrait être considéré que comme une combinaison de glyoxal et de métasulfite d'ammoniaque

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4).$$

Dans tous les cas, il ferait exception dans la série.

Dans un Mémoire publié en 1884 (1), M. Engel fait remarquer :

1° Que le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque a pour formule $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4)$, ou, en notation atomique, $C^2(AzH^4)^2O^2, 2SO^2 + H^2O^2$, d'après les analyses de Debus ;

2° Que Scheff a obtenu l'aldéhyde sulfite d'ammoniaque avec 1^{mol} d'eau de moins que les sels alcalins correspondants ;

3° Que le sel ammoniacal de l'acide mésoxalique renferme 1^{mol} d'eau de moins que les autres mésoxalates ;

4° Qu'enfin, et c'est là l'exemple le mieux connu de ce genre d'anomalies, le glyoxylate d'ammoniaque a pour formule $C^4H(AzH^4)O^6$, tandis que tous les autres glyoxylates ont pour composition $C^4H^3MO^8$.

Il conclut de l'ensemble de ces remarques :

1° Que la formule de l'acide glyoxylique est $C^4H^4O^8$ et non pas $C^4H^2O^6$;

2° Que le dérivé ammoniacal de cet acide forme avec le composé correspondant de l'acide mésoxalique, l'aldéhyde sulfite d'ammoniaque de Scheff et le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque de Debus, une série de corps azotés, analogues à la *lactamine*, isomère de la lactamide, étudiée par M. Engel. Ce savant propose d'appeler *acidamines* les composés de cet ordre qui seraient à la fois sels ammoniacaux et amines, et que l'action de l'eau transformerait en sels ammoniacaux ordinaires.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 630.

Sans vouloir entreprendre la discussion de cette ingénieuse hypothèse, je voudrais, au début de ce Mémoire, rectifier une des données principales sur lesquelles elle s'appuie.

La suite de mes recherches sur le glyoxal m'ayant conduit à m'occuper du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque, j'ai pu constater que sa composition n'était point celle d'un corps anhydre.

J'ai commencé par préparer, suivant les indications de Debus, une centaine de grammes de ce composé, en précipitant une dissolution concentrée de bisulfite d'ammoniaque en excès par une dissolution concentrée de glyoxal. Les cristaux séparés par le filtre ont été desséchés grossièrement sur des plaques de porcelaine poreuses. Ils retenaient encore de l'eau, du bisulfite d'ammoniaque et du sulfate. J'ai purifié par deux cristallisations successives dans l'eau ce produit brut. J'ai obtenu environ les $\frac{7}{8}$ du poids total de cette matière première impure, sous forme de cristaux incolores, brillants, qui sont des prismes clinorhombiques aplatis. Je n'ai réuni les produits des cristallisations successives qu'après m'être assuré non seulement de l'identité d'aspect physique des cristaux, mais aussi de la constance de leur angle *mm*, qui a été trouvé égal à $38^{\circ}7'$.

La dissolution aqueuse de ces cristaux ne donne pas de précipité immédiat avec les sels solubles de baryte et ne décolore pas les dissolutions d'iode.

Les eaux mères ont laissé déposer, à la fin de l'évaporation, une poudre cristalline blanche formée de cristaux beaucoup plus petits et moins nets sur lesquels je reviendrai plus loin. Ils formaient à peine $\frac{1}{8}$ du poids total du produit brut. Ils ont été mis à part.

Les gros cristaux ont été étalés sous des cloches, en présence d'acide sulfurique monohydraté, sur des feuilles de papier poreux; on les a retirés lorsque leurs faces toujours

brillantes ne paraissaient plus humides. A ce moment, les cristaux pulvérisés ont fourni une poudre parfaitement sèche. J'ai alors réuni tous les gros cristaux qui ont été pulvérisés finement et soumis à l'analyse.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	
C.....	9,13	8,91	»	»	
H.....	4,57	4,58	»	»	
S^2O^4.....	»	»	49,74	»	
AzH^4O.....	»	»	»	par la chaux sodée au rouge.	20,52
				par la potasse à froid.....	19,91
				par la chaux à l'ébullition (1):	
				19,98 — 20,20	
				20,05 — 20,09	
				20,26 — 20,13	Moy.... 20,16
				20,49 — 19,92	
				20,32	

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été fait par l'oxyde de cuivre, avec une colonne de cuivre réduit en avant du tube à combustion ; le dosage de l'acide sulfureux en oxydant la matière en liqueur alcaline par le chlore, à chaud, et pesant le soufre à l'état de sulfate de baryte. L'ammoniaque a été isolée par les divers procédés indiqués et titrée par l'alcalimétrie.

Si l'on compare ces résultats aux nombres théoriques qui correspondent aux deux formules

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4)$$

et

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2,$$

(1) Le déplacement de l'ammoniaque par la chaux à l'ébullition n'est complet qu'au bout d'un temps assez long, environ le double du temps qui serait nécessaire pour un sel d'ammoniaque simple, tel que le chlorhydrate, le sulfate. Ces faits sont du même ordre que ceux que M. Berthelot a signalés pour certains sels doubles ammoniacaux.

on trouve

	Pour $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4)$.	Pour $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$.
C	10,08	9,37
H	4,20	4,69 (1)
S^2O^4	53,78	50,00
AzH^4O	21,85	20,31

Il en résulte que la véritable formule du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque est celle d'un corps hydraté : $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$.

J'ai signalé plus haut le dépôt d'une matière cristalline qui se précipite pendant l'évaporation des dernières eaux mères des cristaux précédents, et qui représente environ $\frac{1}{8}$ du poids total du produit brut. Le dosage de l'ammoniaque dans cette matière a donné 21,57 pour 100 de AzH^4O. D'après ce seul résultat, on pourrait penser que cette substance est le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque de Debus. Aussi était-il important d'en faire une analyse complète.

L'examen microscopique de ce corps indiquant que sa composition n'était pas bien homogène, je l'ai dissous de nouveau dans l'eau et l'ai séparé en deux cristallisations :

Analyses.	Première portion.	Deuxième portion.
C	7,73	6,68
H	4,31	5,00
S^2O^4	49,76	non dosé
AzH^4O	22,20	27,51

(1) Le nombre trouvé pour l'hydrogène, 4,57 et 4,58, est plus voisin de 4,69 que de 4,20. Les analyses organiques étaient faites en introduisant dans une nacelle de platine la matière pesée dans une partie du tube, tandis que l'autre portion contenait une colonne d'oxyde de cuivre et une colonne de cuivre portées au rouge l'une et l'autre, et constamment traversées par un courant d'oxygène pur et sec. On chauffait ensuite peu à peu la matière. En opérant par ce procédé sur des substances azotées et sulfurées de composition connue, j'ai toujours trouvé pour l'hydrogène des nombres très voisins des nombres théoriques, et toujours un peu faibles, contrairement à ce qui arrive lorsqu'on adopte le dispositif ordinaire, qui donne toujours un excès d'hydrogène.

On voit que la dose de carbone est beaucoup trop faible pour correspondre à du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque anhydre ou hydraté.

D'autre part, la dissolution de ces corps donne la réaction des sulfates avec les sels de baryte, et celle des sulfites avec la dissolution d'iode, tandis que la dissolution de glyoxal-bisulfite d'ammoniaque ne les fournit pas. Ces corps contiennent donc du sulfate et du sulfite d'ammoniaque, ce dernier en petite quantité. On peut représenter leur composition par les deux formules suivantes :

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2 + 0,7(AzH^4O, SO^3)$$

et

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2 + 2(AzH^4O, SO^3),$$

qui exigent

	La première.	La seconde.
C	7,94	6,19
H	4,89	5,15
S^2O^4 (en traduisant tout le soufre en acide sulfureux)	49,76	49,50
AzH^4O	23,23	26,80

Ces corps ne sont donc que des mélanges.

Bien qu'il ne l'explique pas expressément, il est probable que Debus n'a préparé qu'une quantité très petite du glyoxal-bisulfite qu'il a examiné et que ses cristaux contenaient un peu de sulfate et de sulfite.

La composition du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque $C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$ étant ainsi bien établie, je me suis proposé de déterminer sa chaleur de formation.

La chaleur de dissolution du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque dans l'eau a été trouvée de $-10^{Cal},89$, $-10^{Cal},98$, $-10^{Cal},86$ dans trois expériences; la moyenne est $-10^{Cal},91$ pour $1^{éq}$ (256^{gr}) dissous dans 14^{lit}, soit 1 partie dans 50 parties d'eau, à $+10^{o}$.

La mesure de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction du glyoxal dissous sur le bisulfite, pour former la combinaison dissoute, a présenté des difficultés particulières.

Pour faire la même détermination avec le glyoxal-bisulfite de soude ([1]), j'avais employé trois méthodes différentes :

1° La combinaison étant dissoute dans l'eau, on ajoute $4^{éq}$ de soude dissoute. Le composé se détruit en fournissant $4^{éq}$ de sulfite neutre et $1^{éq}$ de glycolate de soude, tandis qu'il reste $1^{éq}$ de soude libre;

2° Le glyoxal dissous est traité dans le calorimètre par $2^{éq}$ de métasulfite dissous, ce qui donne $1^{éq}$ de glyoxal-bisulfite dissous ;

3° Le glyoxal dissous est additionné de $4^{éq}$ d'acide sulfureux, puis de $2^{éq}$ de soude, ce qui fournit $1^{éq}$ de glyoxal-bisulfite dissous.

Cette dernière méthode m'avait déjà fourni avec le sel de soude des résultats moins certains que les deux autres, à cause de la lenteur de la réaction; pour la combinaison ammoniacale, elle ne peut être utilisée, l'action se prolongeant pendant plusieurs heures.

Je n'ai donc employé, pour déterminer la chaleur de formation de ce corps, que les deux premières méthodes.

Première méthode. — *Décomposition du glyoxal-bisulfite d'ammoniaque dissous par un excès de base* ($4^{éq}$), *qui dédouble la combinaison, transforme le glyoxal en glycolate et le bisulfite en sulfite neutre, ces deux dernières réactions étant connues thermiquement.*

J'ai commencé par employer l'ammoniaque pour opérer ce dédoublement ; mais il se produit avec une très grande lenteur et ne permet pas d'obtenir des données précises,

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 232.

l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal donnant naissance à des dérivés particuliers de l'ordre du glyoxal-ammoniaque, au lieu de le transformer en glycolate d'ammoniaque, contrairement à ce qui se produit pour les autres bases agissant sur les autres glyoxal-bisulfites. Ainsi, j'ai obtenu, dans une expérience qui avait duré plus d'une heure, le nombre $+16^{Cal},00$. Cette quantité de chaleur devrait se décomposer de la manière suivante :

1° Séparation de la combinaison dissoute en glyoxal dissous et $2^{éq}$ de métasulfite d'ammoniaque, $2(AzH^4O, S^2O^4)$ dissous, réaction qui donne $-x$;

2° Transformation de $2(AzH^4O, S^2O^4)$ dissous en $4(AzH^4O, SO^2)$ dissous, laquelle dégage, d'après mes déterminations,

$$4 \times 12,70\ (^1) - 2 \times 14,78\ (^2), \quad \text{soit } +23^{Cal},24\,;$$

3° Transformation de $C^4H^2O^4$ dissous en glycolate d'ammoniaque dissous, en présence de $1^{éq}$ d'ammoniaque en excès; cette valeur est de $+17^{Cal},05$;

4° Action de $4^{éq}$ de AzH^4O, SO^2 dissous sur $1^{éq}$ de glycolate d'ammoniaque dissous, en présence de $1^{éq}$ d'ammoniaque, action négligeable.

On en déduit

$$-x + 23,24 + 17,05 = +16,9,$$

d'où

$$x = +24^{Cal},29.$$

Ce nombre est très différent de celui que j'ai obtenu pour la réaction analogue faite avec les sels de soude ($+11,03$), de potasse ($+14,96$) et de baryte ($+10,69$), et s'éloigne beaucoup de celui qu'on trouve pour la seconde méthode.

---

(1) Chaleur de neutralisation de $4SO^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) par $4AzH^4O$ ($1^{éq} = 2^{lit}$).
(2) » $4SO^2$ » » $2AzH^4O$ »

Je me suis assuré que la cause d'erreur était l'action spéciale du glyoxal sur l'ammoniaque, qui a fourni directement $+10^{Cal},23$ au lieu de $+17^{Cal},05$ qui correspondront à une transformation en glycolate d'ammoniaque. Pendant cette réaction, qui est aussi très lente, le liquide se colore en rouge.

J'ai modifié l'application de cette méthode, dans ce cas particulier, en substituant à l'ammoniaque la soude en grand excès ($6^{éq}$). Dans ces conditions, la réaction dure à peine vingt minutes. Il se forme du sulfite neutre de soude ($4^{éq}$), du glycolate de soude ($1^{éq}$), tandis qu'il reste en dissolution $1^{éq}$ de soude libre et $2^{éq}$ d'ammoniaque.

On a obtenu ainsi $+32^{Cal},86$ et $+32^{Cal},60$ dans deux expériences. La moyenne est $+32^{Cal},73$, à $+11^{\circ}$, pour $1^{éq}$ de glyoxal.

Le calcul se fait alors de la manière suivante :

$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2 \text{ dissous}$$
$$= C^4H^2O^4 \text{ dissous} + 2(AzH^4O) \text{ dissous} \ldots\ldots \quad -x$$
$$C^4H^2O^4 \text{ dissous} + 2NaO \text{ dissous}$$
$$= C^4H^3NaO^6 \text{ dissous} + NaO \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots \quad +18^{Cal},40$$
$$2(AzH^4O, S^2O^4) \text{ dissous} + 4NaO \text{ dissous}$$
$$= 4(NaO, SO^2) \text{ dissous} + 2AzH^3 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +28^{Cal},77$$

On en déduit

$$-x + 18,40 + 28,77 = +32,73,$$

d'où

$$x = +14^{Cal},44,$$

nombre très voisin de celui que j'ai obtenu pour le sel de potasse.

Deuxième méthode. — *Action directe du bisulfite d'ammoniaque dissous sur le glyoxal dissous.*

La combinaison est complète au bout de trente minutes environ. On a trouvé pour sa valeur thermique, dans deux expériences, $+13^{Cal},91$ et $+14^{Cal},09$; la moyenne est

$+14^{Cal},00$ pour $1^{éq}$ de glyoxal, à $+10°$, nombre presque identique à $+14,44$.

Cette concordance a été vérifiée encore en ajoutant à la liqueur ainsi obtenue $6^{éq}$ de soude, ce qui a donné, en reproduisant le même état final que dans la première méthode, $+32^{Cal},85$, nombre très voisin de $+32^{Cal},73$.

On peut donc prendre la moyenne entre $+14,44$ et $+14,00$, et écrire

$C^4H^2O^4$ dissous $+ 2(AzH^4O, S^2O^4)$ dissous
$= C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$ dissous dégage. $+14^{Cal},22$

Connaissant la chaleur de dissolution de la combinaison cristallisée et celle de ses éléments, on déduit des nombres précédents la chaleur de formation du corps solide, de la manière suivante :

Chaleur de dissolution de $C^4H^2O^4$	$-1,25$
» » $4SO^2$ gaz	$+16,68$
» » $2AzH^3$ gaz	$+17,60$
Le mélange des 3 dissolutions : $+14,22 + 2 \times 14,78$	$+43,78$
Fusion de $4HO$	$-2,87$
Séparation de la combinaison solide	$+10,91$

d'où

$C^4H^2O^4$ sol. $+ 4SO^2$ gaz $+ 2AzH^3$ gaz $+ 4HO$ solide
$= C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$ solide. $+84^{Cal},85$

ou, à partir de $4HO$ liquide,

$$+87^{Cal},72,$$

et, pour la combinaison dissoute,

$$+73^{Cal},94 \quad \text{et} \quad +76^{Cal},81.$$

De même, en rapportant les résultats au bisulfite d'ammoniaque solide (métasulfite) :

$C^4H^2O^4$ sol. $+ 2(AzH^4O, S^2O^4)$ sol. $+ 2HO$ solide
$= C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4), H^2O^2$ sol. $+16^{Cal},07$

ou, à partir de 2 HO liquide,

$$+ 17^{Cal},50,$$

et, pour le composé dissous,

$$+ 5^{Cal},16 \quad \text{et} \quad + 6^{Cal},59.$$

Si l'on compare les nombres précédents avec ceux que j'ai déterminés antérieurement pour les sels de soude, de potasse et de baryte, on trouve, pour la réaction,

$C^4H^2O^4$ diss. + 2(MO, S^2O^4) diss. = glyoxal-bisulfite dissous.

		Cal
Pour M =	Na.....	+11,03
»	K.....	+14,96
»	Ba.....	+10,69 (1)
»	AzH^4.....	+14,22

ou, en rapportant ces résultats au composé solide,

$$+ 20^{Cal},69, \quad + 28,36, \quad + 19,37\ (^1), \quad + 25,13\ (^2).$$

On peut aussi mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide glyoxal disulfureux par les quatre bases, et comparer ces nombres à ceux fournis par l'acide sulfureux :

	$C^4H^2O^4, 2S^2O^4, H^2O^2$ diss.	$2S^2O^4$ diss.
	Cal	Cal
2 NaO dissous.....	+ 16,55 × 2	+ 16,65 × 2
2 KO »	+ 18,46 × 2	+ 16,60 × 2
2 BaO »	+ 17,28 × 2	+ 17,26 × 2 (3)
2 AzH^4O »	+ 16,27 × 2	+ 14,78 × 2

Les deux nombres sont les mêmes pour les sels de soude. Avec les autres bases, l'acide glyoxal disulfureux dégage toujours plus de chaleur que l'acide sulfureux,

(1) Le bisulfite étant dissous seulement en partie.

(2) Ces quatre derniers nombres représentent à peu près la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on ajoute le glyoxal à un bisulfite dissous.

(3) Sel partiellement dissous

même pour la baryte, si l'on tient compte de l'état partiellement dissous du bisulfite de baryte.

Ces différences s'ajoutent à la chaleur de formation de l'acide glyoxal disulfureux, produit par l'action de $C^4H^2O^4$ dissous sur $2S^2O^4$ dissous, soit $+11^{Cal},24$, et nous permettent de comprendre la formation de ces composés même dans l'état dissous, et leur stabilité. L'expérience montre, en effet, que leurs dissolutions ne s'oxydent pas en présence de l'air, comme le feraient les dissolutions d'acide sulfureux ou de sulfites.

CHALEUR DE FORMATION DE QUELQUES ALCOOLATES ALCALINS;

PAR M. R. DE FORCRAND.

J'ai fait connaître antérieurement plusieurs séries d'expériences relatives à ce genre de combinaisons, notamment sur la chaleur de formation des éthylates de soude et de baryte et du glycolate de soude bibasique [1].

Il résultait de ces premières déterminations que la molécule d'eau H^2O^2, qui fait partie de la formule des alcools monoatomiques $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$ ou des acides alcools analogues à l'acide glycolique $C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$, agit sur le sodium et sur la soude pour former des alcoolates, à peu près comme si cette molécule d'eau H^2O^2, isolée, agissait sur le sodium ou son oxyde, c'est-à-dire en dégageant à peu près la même quantité de chaleur, quel que soit l'état physique des combinaisons et des corps composants.

Le présent travail a principalement pour but de recher-

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 129 et 213.

cher si ces analogies se poursuivent, soit lorsqu'on remplace le sodium par le potassium ou le lithium, soit lorsqu'on substitue à l'alcool éthylique l'alcool méthylique ou leurs homologues supérieurs. La chaleur de formation des oxydes des trois métaux alcalins étant connue sert de terme de comparaison. J'ai pu, en outre, en poursuivant cette étude, préparer plusieurs combinaisons alcooliques qui n'avaient pas encore été obtenues.

Je résumerai successivement, dans ce Mémoire, les résultats de mes recherches dans l'ordre suivant :

1° Action des alcools sur les bases alcalines, en présence de l'eau;

2° Action des métaux alcalins sur les alcools anhydres;

3° Chaleur de formation des alcoolates solides et de leurs combinaisons polyalcooliques;

4° Action du bibromure d'éthylène sur les alcoolates; préparation de l'acétylène;

5° Conclusions.

I. — Action des alcools sur les bases alcalines en présence de l'eau.

Dans ses études sur les combinaisons salines formées par les acides forts et les acides faibles, M. Berthelot avait déjà montré (1) que, lorsqu'on mélange une dissolution étendue de soude ou de potasse avec une dissolution étendue d'un corps acide ou alcoolique, à équivalents égaux, la combinaison saline n'est jamais que partielle. Si, pour rapporter les réactions à des états comparables, on prend des liqueurs contenant $1^{éq}$ de base ou d'acide dans 2^{lit}, on constate que, pour une même base, la décomposition est beaucoup moins complète pour les corps que

(1) *Mécanique chimique*, t. II (acides forts et acides faibles).

l'on appelle *acides forts* que pour les acides faibles ou les alcools. Cette décomposition est due à l'action de l'eau que l'on doit cesser de considérer comme un véhicule inerte. Ce corps s'unit aux bases anhydres et aux acides pour donner des hydrates, ou aux métaux pour fournir aussi des hydrates, avec élimination d'hydrogène, absolument comme le fait un acide. Aussi, lorsqu'il est en grand excès, son action peut-elle faire équilibre à l'affinité de l'acide pour la base. Pour une même dilution, la décomposition sera donc assez faible, bien que réelle, avec le sulfate ou l'azotate de soude, plus marquée déjà avec le formiate ou le phénate, considérable avec le glycérinate, et avec l'éthylate elle deviendra assez grande pour que le mélange des deux dissolutions étendues de soude et d'alcool ne dégagent plus de chaleur.

C'est ainsi que M. Berthelot a montré que $1^{éq}$ de soude et $1^{éq}$ d'alcool éthylique ne dégagent plus de chaleur en présence de $160 H^2O^2$ environ. Avec la glycérine, il faut une quantité d'eau cinq ou six fois plus grande. Avec des corps plus acides, il serait nécessaire d'ajouter une quantité d'eau bien plus considérable, ce qui enlèverait toute exactitude aux expériences.

On doit donc considérer une dissolution saline quelconque, produite par le mélange des deux corps à équivalents égaux, comme le produit d'un équilibre très compliqué. Ainsi, une dissolution d'un sel métallique quelconque contient au moins trois composés :

Le sel hydraté dissous,
La base hydratée dissoute,
L'acide hydraté dissous;

les proportions variant, pour une même température, avec la nature de la base, de l'acide, et la quantité d'eau.

J'ai dû commencer par vérifier que pour les deux bases alcalines principales, la potasse et la soude, l'action des

alcools étendus de la série éthylique ne donnait qu'un phénomène thermique presque négligeable, comme M. Berthelot l'avait constaté pour l'alcool éthylique et la potasse.

Les expériences étaient faites en prenant pour dilution de la base $1^{éq}$ dans 2^{lit} et faisant agir cette liqueur sur $1^{éq}$ d'alcool dissous dans 2^{lit}. Cependant, pour l'alcool amylique, on doit prendre une liqueur contenant seulement $1^{éq}$ de $C^{10}H^{12}O^2$ dans $2^{lit},5$, ce qui correspond au maximum de solubilité. De cette manière, l'alcoolate se trouve dissous à la fin de l'expérience dans 4^{lit} de liquide, et les amylates dans $4^{lit},5$.

Voici les résultats entre 10° et 12° :

Série de la soude.

	Cal
Alcool méthylique	+ 0,04
» éthylique	— 0,09
» propylique	— 0,11
» isobutylique	— 0,09
» amylique	— 0,10

Série de la potasse.

	Cal
Alcool méthylique	+ 0,11
» éthylique	+ 0,016
» propylique	+ 0,005
» isobutylique	+ 0,01
» amylique	+ 0,03

Ces nombres sont très petits, et l'on peut admettre que le mélange des deux liqueurs ne produit qu'un effet thermique presque négligeable, les nombres obtenus dépassant à peine la limite des erreurs d'observation, quel que soit l'alcool, et pour les deux bases.

Si l'on voulait discuter ces résultats, il faudrait tenir compte de l'effet thermique produit par l'addition de 2^{lit} d'eau à la dissolution des deux bases contenant $1^{éq}$ dans

2^{lit}. Cet effet est nul pour la potasse. Pour la soude, il correspond, d'après M. Berthelot (1), à $-0^{Cal},06$, nombre qu'il faudrait retrancher de ceux que j'ai obtenus. On aurait alors pour la soude :

$$+0^{Cal},10, \quad -0^{Cal},03, \quad -0^{Cal},05, \quad -0^{Cal},03, \quad -0^{Cal},04,$$

et la série de la potasse resterait la même.

En faisant cette correction, on voit que les deux séries sont tout à fait comparables, et que l'alcool méthylique est le seul qui donne un résultat positif et appréciable. En résumé, pour les dilutions employées, l'alcool méthylique seul est encore un peu acide; les alcoolates formés par ses homologues supérieurs sont complètement détruits par l'eau.

L'alcool méthylique employé pour ces expériences et celles qui suivent était obtenu par la décomposition de l'éther méthyloxalique, puis soigneusement déshydraté, et rectifié une dernière fois sur du sodium. L'alcool éthylique était déshydraté par la baryte. Les autres alcools provenaient des anciennes expériences de MM. I. Pierre et Puchot; je dois les échantillons dont j'ai fait usage à l'obligeance de M. Puchot (2). Leur densité et leur point d'ébullition ont été vérifiés :

Alcool propylique (de fermentation) : point d'ébullition, $+97°,5$ à $+98°$; H, 765^{mm}; densité, 0,802; t, $+24°$.

Alcool isobutylique (de fermentation) : point d'ébullition, $+108°$ à $+108°,5$; H, 765^{mm}; densité, 0,800; t, $+24°$.

Alcool amylique (de fermentation) : point d'ébullition, $+130°,1$ à $130°,8$; H, 765^{mm}; densité, 0,808; t, $+24°$.

J'ai, en outre, déterminé la chaleur spécifique des alcools propylique et isobutylique, par la méthode de

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 401 et 403.

(2) Avant de les employer, on avait soin de les déshydrater sur du carbonate de potasse fondu, et de les distiller.

M. Berthelot. Ces données m'étaient nécessaires pour les expériences que je vais maintenant résumer. J'ai trouvé :

	Pour 1^{gr}.	Pour $1^{éq}$.	
$C^6H^8O^2$.....	0,593	35,58	($1^{éq} = 60^{gr}$)
$C^8H^{10}O^2$.....	0,610	45,14	($1^{éq} = 74^{gr}$)

II. — Action des métaux alcalins sur les alcools anhydres.

J'ai déjà fait connaître une détermination semblable faite avec le sodium et l'alcool éthylique anhydre ([1]). J'ai étendu ces recherches, d'une part, au potassium et au lithium; de l'autre, aux différents alcools de la série éthylique.

De même que les métaux alcalins dissous dans l'eau donnent une dissolution qui, à partir d'une certaine dilution, ne dégage plus de chaleur lorsqu'on l'étend d'une plus grande quantité d'eau, j'ai reconnu qu'en dissolvant ces métaux dans $40^{éq}$ ou $50^{éq}$ des alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, l'addition d'une plus grande quantité du même alcool à l'alcoolate ne dégage plus de chaleur. Pour avoir des expériences comparables, j'ai pris uniformément, pour tous les métaux et pour tous les alcools, les proportions suivantes :

$1^{éq}$ du métal pour $61^{éq}$ d'alcool,

de manière qu'à la fin de l'expérience l'alcoolate se trouve dissous dans $60^{éq}$ d'alcool. La réaction est

$$\begin{aligned} &M \text{ solide} + 61\, C^{2n}H^{2n+2}O^2 \text{ liquide} \\ &\quad = H \text{ gaz} + C^{2n}H^{2n}(MHO^2) \text{ dissous dans } 60\, C^{2n}H^{2n+2}O^2. \end{aligned}$$

L'appareil se compose d'un ballon en verre mince, à fond plat, d'une contenance de 150^{cc} à 200^{cc}. Il porte un

---

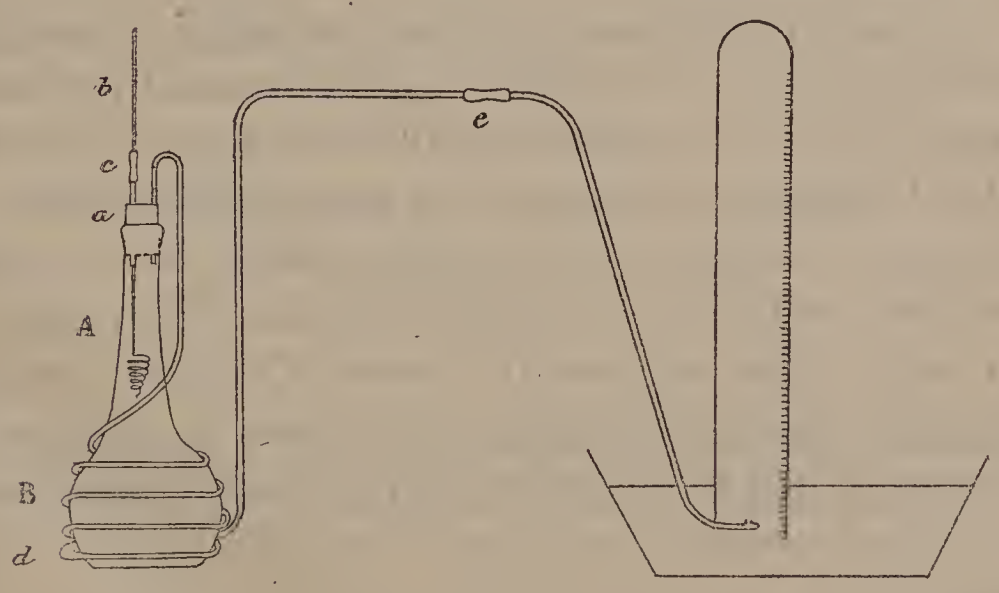
([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 134.

bouchon en liège à deux trous. L'une des ouvertures est occupée par un petit tube de verre *a* ouvert à ses deux extrémités, à l'intérieur duquel peut glisser une baguette de verre pleine *b*, soutenue par le fragment de tube de caoutchouc *c*. A l'extrémité inférieure de cette baguette est soudée une petite spirale de fil de platine formant nacelle, qui doit recevoir le métal. L'autre ouverture du bouchon porte le tube de dégagement, qui est soudé au serpentin B. Ce serpentin est formé d'un tube de verre mince, de $0^m,0025$ de diamètre inférieur; il entoure complètement le ballon, a 1^m de développement et porte à sa partie inférieure un petit réservoir pour la condensation des vapeurs. Enfin le serpentin est relié en *e* avec un tube à dégagement qui permet de recevoir et de mesurer l'hydrogène dégagé sur le mercure.

Le ballon et le serpentin (jusqu'en *e*) pèsent 66^{gr}, soit $13^{gr},2$ en eau.

Avant l'expérience, le métal est pesé dans un tube bouché. Il doit être en un seul fragment et non oxydé. Cette

Fig. 1.



manipulation ne présente aucune difficulté, même pour le potassium.

L'alcool, en quantité calculée, est introduit dans le bal-

lon ; on place le métal dans la nacelle et l'on adapte le bouchon et le tube de caoutchouc *e*. Le ballon et son serpentin plongent dans l'eau (500^{cc}) contenue dans le calorimètre en platine de 1^{lit}, entouré lui-même des enceintes ordinaires de M. Berthelot.

On commence par noter, de minute en minute, la température de l'eau, pendant dix minutes environ ; la température doit rester à peu près stationnaire. Puis, on abaisse avec la main la tige de verre qui supporte la nacelle, de manière que le métal placé jusque-là dans le col du ballon soit maintenant plongé dans le liquide.

L'hydrogène se dégage immédiatement, et la cloche se remplit d'un mélange d'air et d'hydrogène. En même temps la température s'élève ; on continue de la noter de minute en minute.

Dans mes expériences, l'élévation de température était de 1° à 2° en moyenne.

Lorsque le métal a cessé de se dissoudre, ce qui demande environ dix minutes, on note encore la température de l'eau pendant dix minutes, pour calculer la correction du refroidissement.

A la fin de l'expérience, le liquide du ballon est titré alcalimétriquement ; on en déduit le poids du métal réellement dissous ; puis, on introduit dans la cloche une goutte de l'alcool employé pour saturer les gaz que l'on mesure. En réduisant le volume à 0° et tenant compte de la tension de vapeur de l'alcool, on calcule le poids d'hydrogène et, par suite, le poids de métal dissous. Ces deux dernières opérations (titrage de la liqueur et mesure du gaz) servent de contrôle à la pesée directe. On a trouvé constamment les mêmes nombres pour le poids du métal dissous, à $\frac{1}{200}$ près.

J'ai obtenu, à $+ 20^{\circ}$, les résultats suivants, rapportés à $1^{éq}$ de métal :

Alcool méthylique.

		Cal
Dissolution de	Na.....	+ 48,03
»	K.....	+ 50,93
»	Li.....	+ 55,10

Alcool éthylique.

Dissolution de	Na.....	+ 44,70
»	K.....	+ 49,25
»	Li.....	+ 51,50

Cette dernière donnée (+ 51,50) est un peu incertaine, à cause de la lenteur de la dissolution; mais le nombre véritable est certainement compris entre $+ 51^{Cal}$ et $+ 52^{Cal}$.

Pour les homologues supérieurs, la dissolution du lithium est tellement lente que toute détermination devient impossible.

Alcool propylique.

Dissolution de	Na.....	$+ 42^{Cal},35$
»	K.....	$+ 47^{Cal},68$

Pour les autres alcools, j'ai pu seulement dissoudre le potassium, le sodium étant trop lentement attaqué.

Alcool isobutylique.

Dissolution de	K.....	+ 41,88

Alcool amylique.

Dissolution de	K.....	+ 45,24

Rapprochons d'abord ces résultats de ceux qu'a obtenus M. Beketoff pour la dissolution de ces métaux dans l'eau :

Na... $+43^{Cal},10$ K.... $+47^{Cal},80$ Li... $+48^{Cal},80$ (1)

(1) J'ai trouvé pour le lithium qui servait à mes expériences $+ 48^{Cal},65$ pour la chaleur de dissolution dans l'eau, nombre qui concorde avec celui de M. Beketoff.

Il convient de remarquer que les alcools isobutylique et amylique ne sont pas des alcools primaires normaux, comme leurs homologues inférieurs; aussi les résultats qu'ils fournissent doivent-ils être mis à part, parce qu'ils ne sont pas comparables.

Pour les autres alcools, on voit immédiatement que les nombres obtenus sont très voisins de ceux qu'on trouve avec l'eau, tout en diminuant un peu et régulièrement à mesure que l'équivalent s'élève. Ici encore, on peut remarquer que l'alcool méthylique est le plus *acide* de tous, les nombres qu'il fournit étant bien supérieurs à ceux que donne l'eau.

De même, pour chaque alcool, la chaleur dégagée augmente lorsqu'on passe du sodium au lithium. Celle donnée par le potassium est intermédiaire.

L'analogie que j'ai signalée précédemment entre le mode d'action de l'eau et des alcools sur les métaux alcalins se retrouve donc dans ces expériences, et elle se généralise.

Si l'on fait les différences des chaleurs dégagées pour un même métal, lorsqu'on passe d'un alcool $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$ à un autre, on trouve :

Pour le sodium :

De $n = 1$ à $n = 2$ ..... $-3^{Cal},33$
De $n = 2$ à $n = 3$ ..... $-2^{Cal},35$

Pour le potassium :

De $n = 1$ à $n = 2$ ..... $-1^{Cal},68$
De $n = 2$ à $n = 3$ ..... $-1^{Cal},57$

Pour le lithium :

De $n = 1$ à $n = 2$ ..... $-3^{Cal},60$

Mais c'est surtout dans l'étude des alcoolates solides que ces analogies et ces différences vont se préciser.

III. — Chaleur de formation des alcoolates solides et de leurs combinaisons polyalcooliques.

J'étudierai successivement les alcoolates de soude et ceux de potasse.

A. *Alcoolates de soude.*

Méthylate. — Le sodium se dissout très rapidement dans un excès d'alcool méthylique anhydre; il n'y a pas d'inflammation de l'hydrogène; mais, le dégagement de chaleur étant considérable ($+48^{Cal},03$) et l'alcool très volatil, la réaction est très vive.

Elle s'arrête, même en laissant la liqueur s'échauffer presque à l'ébullition, lorsqu'il y a $1^{éq}$ de sodium pour $5^{éq}$ d'alcool; les fragments de métal se recouvrent alors de croûtes cristallines qui empêchent l'attaque. La liqueur se prend en masse par le refroidissement.

On prépare le méthylate de soude exempt d'alcool $C^2H^3NaO^2$, en chauffant la liqueur obtenue par la dissolution du métal dans l'alcool dans un courant d'hydrogène sec, de 180° à 200°. Il est nécessaire de prolonger l'expérience pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que l'alcool méthylique cesse de se dégager. Le produit obtenu est un corps solide, blanc, nacré, très avide d'eau. Il retient toujours un peu d'hydrate de soude :

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $C^2H^3NaO^2$.	Calculé pour $C^2H^3NaO^2 + \frac{4}{5}NaHO^2$.
Na.....	44,54	44,65	42,59	44,51

En tenant compte de cette petite quantité d'hydrate, sa chaleur de dissolution dans 70 parties d'eau, à $+16°$, a été trouvée de $+11^{Cal},85$ et $+11^{Cal},93$ dans deux expériences. La moyenne est $+11^{Cal},89$ pour $1^{éq}$ (54^{gr}).

La difficulté que l'on éprouve à chasser complètement l'excès d'alcool méthylique dans la préparation du méthylate, et l'impossibilité de dissoudre, même à chaud, plus de $1^{éq}$ de sodium dans $4^{éq}$ ou $5^{éq}$ d'alcool méthylique indiquent l'existence de méthylates à excès d'alcool, analogues aux éthylates polyalcooliques cristallisés [1] :

$$C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2 \quad \text{et} \quad C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2.$$

Il est probable qu'il existe plusieurs de ces méthylates de soude polyalcooliques, mais il est difficile de les séparer et de les obtenir à l'état de pureté. Je n'ai pu isoler d'une manière certaine qu'un seul de ces corps. Sa formule est $C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2$.

On obtient facilement cette combinaison en exposant sous une cloche, pendant plusieurs jours, sur des plaques de porcelaine poreuse, la masse cristalline qui résulte de la dissolution du sodium dans $5^{éq}$ ou $6^{éq}$ d'alcool méthylique. Les cristaux sont incolores, nacrés, très avides d'eau. Ils contiennent constamment une petite quantité d'hydrate de soude :

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2$.	Calculé pour $C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2 + \frac{1}{7}NaHO^2$.
Na ...	28,72	28,33	26,74	28,66

La dissolution de ce composé dans 100 parties d'eau a donné, à $+17^\circ$, $+5^{Cal},05$ pour $1^{éq}$ (86^{gr}).

On déduit des nombres précédents :

			Cal
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ NaO$ sol.	$= C^2H^3NaO^2$ sol. $+ HO$ sol	$+18,32$
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ NaHO^2$ sol.	$= C^2H^3NaO^2$ sol. $+ H^2O^2$ sol	$+ 1,32$
$C^2H^3NaO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^2H^4O^2$ liq. $+ NaHO^2$ sol....	$+ 0,09$
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ Na$ sol.	$= C^2H^3NaO^2$ sol. $+ H$ gaz	$+33,19$
$C^2H^3NaO^2$ sol.	$+ nC^2H^4O^2$ liq.	$= C^2H^3NaO^2$ diss. d. $nC^2H^4O^2$ liq .	$+15,01$
$C^2H^3NaO^2$ sol	$+ C^2H^4O^2$ liq.	$= C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2$ sol.....	$+ 8,84$
$2C^2H^4O^2$ liq.	$+ Na$ sol.	$= C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2$ sol. $+ H$ gaz.	$+42,03$

[1] Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 130.

Il est utile de rapprocher ces nombres de ceux qu'on obtient dans les réactions pareilles effectuées avec l'eau, et que nous prendrons comme termes de comparaison pour les cinq premières réactions :

					Cal
H^2O^2 liq.	+ NaO sol.	= $NaHO^2$ sol.	+ HO sol.....		+18,52
H^2O^2 liq.	+ $NaHO^2$ liq.	= $NaHO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol....		+ 1,43
$NaHO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol.	= H^2O^2 liq.	+ $NaHO^2$ sol..		+ 0,00
H^2O^2 liq.	+ Na sol.	= $NaHO^2$ sol.	+ H gaz.....		+33,30
$NaHO^2$ sol.	+ nH^2O^2 liq.	= $NaHO^2$ diss. d.	nH^2O^2 liq..		+ 9,78

Les quatre premiers de ces nombres sont identiques dans les deux séries.

Éthylate. — J'ai déjà publié dans ce Recueil (6e série, t. III, p. 129) mes recherches sur ce composé. Je me borne à reproduire ici les principaux résultats :

				Cal
$C^4H^6O^2$ liq.	+ NaO sol.	= $C^4H^5NaO^2$ sol.	+ HO sol.....	+17,35
$C^4H^6O^2$ liq.	+ $NaHO^2$ sol.	= $C^4H^5NaO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol.....	+ 0,25
H^2O^2 liq.	+ $C^4H^5NaO^2$ sol.	= $C^4H^6O^2$ liq.	+ $NaHO^2$ sol.....	+ 1,19
$C^4H^6O^2$ liq.	+ Na sol.	= H gaz	+ $C^4H^5NaO^2$ sol.....	+32,13
$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ $nC^4H^6O^2$ liq.	= $C^4H^5NaO^2$ diss. d.	$nC^4H^6O^2$ liq.	+12,40

nombres qui sont, en général, un peu plus faibles que les précédents.

J'avais trouvé encore pour les alcoolates polyalcooliques :

			Cal
$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ $2C^4H^6O^2$ liq.	= $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol.	+8,06
$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ $3C^4H^6O^2$ liq.	= $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol.	+8,64
$C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol.	+ $C^4H^6O^2$ liq.	= $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol.	+0,58

Propylate. — Le propylate de soude $C^6H^7NaO^2$ se prépare, comme tous les alcoolates alcalins, en dissolvant le sodium dans l'alcool propylique, et chauffant la dissolution à 200° dans un courant d'hydrogène sec. C'est une matière blanche, cristalline, déliquescente.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^2$.
Na.....	28,55	28,05

La dissolution dans l'eau de ce composé a donné, à $+10^\circ$, $+13^{Cal},46$ et $+13^{Cal},54$, dans deux expériences. La moyenne est $+13^{Cal},50$ pour $1^{éq}$ (82^{gr}) dissous dans environ 4^{lit} d'eau.

La liqueur additionnée de son volume d'eau dégage encore une petite quantité de chaleur : $+0^{Cal},23$.

Ces nombres permettent d'écrire les équations suivantes :

					Cal
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ NaO$ sol.	$= C^6H^7NaO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....		$+17,66$
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ NaHO^2$ sol.	$= C^6H^7NaO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....		$+ 0,65$
$C^6H^7NaO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^6H^8O^2$ liq.	$+ NaHO^2$ sol....		$+ 0,78$
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ Na$ sol.	$= C^6H^7NaO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....		$+32,52$
$C^6H^7NaO^2$ sol.	$+ n\,C^6H^8O^2$ liq.	$= C^6H^7NaO^2$ diss. d.	$n\,C^6H^8O^2$ liq..		$+ 9,83$

Lorsque, au lieu de chauffer immédiatement à 200°, dans un courant d'hydrogène, la dissolution du sodium dans l'alcool propylique, on l'abandonne à l'évaporation lente dans l'air sec, on obtient des aiguilles cristallines formées par un alcoolate polyalcoolique dont la formule est

$$C^6H^7NaO^2 + 2\,C^6H^8O^2.$$

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^2, 2\,C^6H^8O^2$.	Calculé pour $C^6H^7NaO^2, 2\,C^6H^8O^2 + \frac{1}{10}NaHO^2$.
Na.....	12,44	11,44	12,34

C'est un corps analogue au méthylate monométhylique $C^2H^3NaO^2$, $C^2H^4O^2$, et aux éthylates di- et triéthylique $C^4H^5NaO^2$, $2\,C^4H^4O^2$ et $C^6H^5NaO^2$, $3\,C^4H^6O^2$. Ces combinaisons alcooliques se produisent avec tous les alcoo-

lates alcalins, mais il est presque toujours très difficile de les séparer à l'état de pureté, les cristaux se colorant à l'air et absorbant les moindres traces d'humidité en formant un liquide visqueux qui est retenu par les plaques poreuses de porcelaine qui servent à dessécher les cristaux.

Je n'ai pas obtenu une quantité suffisante du propylate dipropylique pour en déterminer la chaleur de formation.

Isobutylate. — L'isobutylate de soude $C^8H^9NaO^2$ se prépare comme les corps précédents. C'est une matière blanche, cristalline, très déliquescente, se colorant un peu en brun dans l'air sec.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9NaO^2$.
Na.....	24,58	23,96

On remarque que le dosage du sodium donne toujours un nombre un peu trop fort, parce qu'il est presque impossible d'éviter la formation d'un peu d'hydrate de soude pendant les manipulations.

La chaleur de dissolution, à $+10^\circ$, est de

$$+14^{Cal},25 \text{ pour } 1^{éq}(96^{gr}) \text{ dans } 4^{lit}.$$

La liqueur additionnée de son volume d'eau dégage encore $+0^{Cal},24$.

On déduit de ces nombres :

							Cal
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ NaO$ sol.	$= C^8H^9NaO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....	$+ 16,76$
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ NaHO^2$ sol.	$= C^8H^9NaO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....	$- 0,25$
$C^8H^{10}NaO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ NaHO^2$ sol...	$+ 1,68$
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ Na$ sol.	$= C^8H^9NaO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....	$+ 31,62$

J'ai déjà indiqué que je n'avais pas pu déterminer la

chaleur de dissolution du sodium dans un excès d'alcool isobutylique, à cause de la lenteur de la réaction. Il est également impossible, et pour la même raison, de mesurer directement avec une précision suffisante la chaleur de dissolution du composé $C^8H^9NaO^2$ dans un excès d'alcool isobutylique. Aussi le cinquième terme

$$C^8H^9NaO^2 \text{ sol} + n\,C^8H^{10}O^2 \text{ liq} = C^8H^9NaO^2 \text{ diss. d. } n\,C^8H^{10}O^2$$

manque dans cette série. La même observation s'applique à l'alcool amylique.

Lorsqu'on dissout, jusqu'à refus, du sodium dans l'alcool isobutylique, en ayant soin de le chauffer à la fin de l'expérience jusqu'à 150° (température d'ébullition de la liqueur obtenue), puis qu'on laisse refroidir la dissolution, elle se prend en une masse de cristaux qui sont formés par un alcoolate trialcoolique. Ces cristaux constituent des lamelles incolores et flexibles; ils brunissent à l'air et perdent un peu d'alcool, mais l'altération est assez lente pour qu'on puisse les recueillir.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9NaO^2$, $3\,C^8H^{10}O^2$.
Na.....	7,48	7,23

Leur chaleur de dissolution est de $+17^{Cal},31$ pour $1^{éq}$ (318^{gr}) dans 10^{lit} d'eau.

Le mélange d'un équivalent de $C^8H^9NaO^2$ (dissous dans 4^{lit}) et de $3^{éq}$ de $C^8H^{10}O^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) donne $-0^{Cal},02$.

D'où l'on conclut :

$$C^8H^9NaO^2 \text{ sol.} + 3\,C^8H^{10}O^2 \text{ liq.} = C^8H^9NaO^2,\ 3\,C^8H^{10}O^2 \text{ sol...} \quad + 5^{Cal},56$$
$$4\,C^8H^{10}O^2 \text{ liq.} + Na \text{ sol} = H \text{ gaz} + C^8H^9NaO^2,\ 3\,C^8H^{10}O^2 \text{ sol..} \quad + 37^{Cal},18$$

Amylate. — La préparation de l'amylate de soude $C^{10}H^{11}NaO^2$ se fait comme celle des alcoolates précédents,

mais il faut élever davantage la température du bain d'huile (250° au lieu de 200° à 220°) pour éliminer la totalité de l'alcool en excès.

Ce corps présente la propriété de brunir et de s'échauffer brusquement en dégageant des vapeurs abondantes lorsqu'on le laisse en présence de l'air pendant quelques instants. Ce caractère est encore bien plus marqué pour la plupart des alcoolates de potasse.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}NaO^2$.
Na.....	21,08	20,91

Sa chaleur de dissolution est de $+14^{Cal},21$ pour $1^{éq}$ (110^{gr}) dans $4^{lit},5$ d'eau.

La liqueur additionnée de son volume d'eau dégage encore $+0^{Cal},27$.

D'où l'on déduit :

						Cal
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$-NaO$ sol.	$=C^{10}H^{11}NaO^2$ sol.	$+HO$ sol	$+16,71$
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$+NaHO^2$ sol.	$=C^{10}H^{11}NaO^2$ sol.	$+H^2O^2$ sol...	$-0,30$
$C^{10}H^{11}NaO^2$ sol.	$+H^2O^2$ liq.	$=C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$+NaHO^2$ sol .	$+1,73$
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$+Na$ sol.	$=C^{10}H^{11}NaO^2$ sol.	$+H$ gaz.....	$+31,57$

J'ai pu isoler une petite quantité d'un amylate dialcoolique, de formule $C^{10}H^{11}NaO^2, 2C^{10}H^{12}O^2$, en recueillant les cristaux déposés à froid dans une dissolution de sodium dans l'alcool amylique faite à chaud, et les desséchant sur des plaques de porcelaine poreuses. Mais la préparation de ce corps est longue, les cristaux retenant pendant longtemps de l'alcool interposé, et le rendement est très faible. Je n'ai pu en faire l'étude calorimétrique.

On peut rapporter aux éléments la chaleur de formation des alcoolates de soude, connaissant la chaleur de

formation de la soude et des différents alcools. On trouve ainsi :

						Cal
Na sol. +	H gaz	+ O^2 gaz		=	$NaHO^2$ sol.....	+ 102,30
Na sol. +	C^2 sol. (diamant)	+ H^3 gaz	+ O^2 gaz	=	$C^2H^3NaO^2$ sol..	+ 95,22
Na sol. +	C^4 sol.	+ H^5 gaz	+ O^2 gaz	=	$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ 102,73
Na sol. +	C^6 sol.	+ H^7 gaz	+ O^2 gaz	=	$C^6H^7NaO^2$ sol.	+ 99,56
Na sol. +	C^8 sol.	+ H^9 gaz	+ O^2 gaz	=	$C^8H^9NaO^2$ sol.	+ 115,66
Na sol. +	C^{10} sol.	+ H^{11} gaz	+ O^2 gaz	=	$C^{10}H^{11}NaO^2$ sol.	+ 124,58

On reviendra plus loin, après avoir fait l'étude détaillée des différents alcoolates de potasse, sur les conséquences qui se dégagent de la comparaison de tous ces nombres. Remarquons cependant immédiatement, d'une part, la grande analogie des résultats fournis par les différents alcoolates de soude pour les réactions correspondantes; d'autre part, la similitude des nombres fournis pour la chaleur de formation à partir des éléments, pour des corps dont les équivalents sont très différents.

B. *Alcoolates de potasse.*

Méthylate. — Le méthylate de potasse $C^2H^3KO^2$ s'obtient en dissolvant le potassium dans un excès d'alcool méthylique anhydre et chauffant la dissolution dans un courant d'hydrogène pur et sec. Il se forme au début un ou plusieurs alcoolates polyalcooliques analogues à ceux que j'ai obtenus avec divers alcoolates de soude. C'est pour cette raison qu'on ne peut jamais dissoudre $1^{éq}$ de potassium dans $1^{éq}$ d'alcool méthylique, la réaction s'arrêtant lorsqu'il y a encore $4^{éq}$ ou $5^{éq}$ d'alcool en excès. C'est aussi ce qui rend nécessaire de maintenir la liqueur à 200° dans le courant d'hydrogène, température bien supérieure à celle de l'ébullition de l'alcool méthylique, et de prolonger l'expérience pendant plusieurs heures. On trouve dans le ballon une matière blanche, solide, poreuse, très avide d'eau et

d'acide carbonique, et qui se colore à l'air. Ces caractères sont communs à tous les alcoolates alcalins.

L'analyse a été faite en dosant seulement le potassium par l'alcalimétrie.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^3KO^2$.
K.....	56,29	55,78

Ce dosage de potassium donne, comme pour tous les autres alcoolates alcalins, un nombre un peu fort, qui conviendrait mieux à la formule $C^2H^3KO^2 + \frac{1}{20}KHO^2$, parce qu'il est presque impossible d'éviter absolument l'action de l'humidité; mais, dans presque tous les cas, cette impureté peut être négligée.

La dissolution de cet alcoolate dans l'eau du calorimètre est très rapide, et donne

$$+ 11^{Cal},74 \text{ pour } 1^{éq} (70^{gr},1)$$

pour la dilution de $1^{éq}$ dans 4^{lit}, entre 12° et 15°. Le liquide additionné de son volume d'eau dégage encore $+ 0^{Cal},05$.

D'où l'on peut conclure :

						Cal
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ KO$ sol.	$= C^2H^3KO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....			$+ 24,79$
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.	$= C^2H^3KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....			$+ 4,30$
$C^2H^3KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^2H^4O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.....			$- 2,87$
$C^2H^4O^2$ liq.	$+ K$ sol.	$= C^2H^3KO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....			$+ 38,17$
$C^2H^3KO^2$ sol.	$+ nC^2H^4O^2$ liq.	$= C^2H^3KO^2$ diss. dans	$nC^2H^4O^2$ liq.			$+ 12,76$

Je n'ai pu isoler une quantité suffisante des alcoolates polyalcooliques, même pour en faire l'analyse.

Ethylate. — La préparation de l'éthylate de potasse $C^4H^5KO^2$ est exactement la même que celle du composé précédent. Il faut aussi chauffer la dissolution au bain d'huile pendant plusieurs heures, à 200°, dans un courant

d'hydrogène sec, pour éliminer tout l'alcool en excès. Il présente les mêmes caractères que le méthylate.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5KO^2$.
K.....	46,41	46,49

La dissolution dans l'eau (4^{lit} pour $1^{éq}$) a donné, entre 12° et 15°,

$$+14^{Cal},70 \text{ pour } 1^{éq}(84^{gr},1)$$

Le liquide additionné de son volume d'eau dégage encore $+0^{Cal},36$.

On déduit de ces nombres, et de ceux que j'ai obtenus précédemment, les équations suivantes :

					Cal
$C^4H^6O^2$ liq.	$+ KO$ sol.	$= C^4H^5KO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....		$+ 22,28$
$C^4H^6O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.	$= C^4H^5KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....		$+ 1,75$
$C^4H^5KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^4H^6O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.....		$- 0,36$
$C^4H^6O^2$ liq.	$+ K$ sol.	$= C^4H^5KO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....		$+ 35,66$
$C^4H^5KO^2$ sol.	$+ nC^4H^6O^2$ liq.	$= C^4H^5KO^2$ diss. dans	$nC^4H^6O^2$ liq.		$+ 13,59$

J'ai pu isoler une petite quantité d'un alcoolate triéthylique cristallisé

$$C^4H^5KO^2,\ 3C^4H^6O^2$$

correspondant à l'éthylate de soude

$$C^4H^5NaO^2,\ 3C^4H^6O^2.$$

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5KO^2$, $3C^4H^6O^2$.
K.....	17,80	17,60

Mais j'en ai obtenu trop peu pour le soumettre à des expériences calorimétriques.

Propylate. — La préparation du propylate de potasse $C^6H^7KO^2$ se fait comme celle des composés précédents. Il est encore plus altérable à l'air.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^2$.
K.....	39,57	39,86

La dissolution dans l'eau ($1^{éq}$ dans 4^{lit}) a donné, à $+12^0$,

$$+14^{Cal},92 \text{ pour } 1^{éq} (98^{gr},1)$$

et le liquide additionné de son volume d'eau a dégagé $+0^{Cal},16$.

D'où l'on peut conclure :

						Cal
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ KO$ sol.	$= C^6H^7KO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....			$+22,55$
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.	$= C^6H^7KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....			$+2,06$
$C^6H^7KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^6H^8O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.....			$0,63$
$C^6H^8O^2$ liq.	$+ K$ sol.	$= C^6H^7KO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....			$+35,93$
$C^6H^7KO^2$ sol.	$+ nC^6H^8O^2$ liq.	$= C^6H^7KO$ diss. d.	$n\ C^6H^8O^2$ liq ..			$+11,75$

Isobutylate. — L'isobutylate de potasse $C^8H^9KO^2$ se prépare par le même procédé; mais il est nécessaire de porter la température du bain d'huile à 220° ou 230° pour éliminer tout l'alcool en excès. Son maniement est extrêmement difficile en présence de l'air; on ne peut qu'avec peine le faire passer du ballon où il s'est produit dans les tubes et les flacons destinés à le peser ou à le conserver; en quelques secondes, au contact de l'air, il s'échauffe en dégageant des vapeurs abondantes, tandis que la masse se colore en brun et noircit. Ce caractère, que je n'ai point constaté sur le méthylate de potasse, est déjà sensible pour l'éthylate, plus marqué encore pour le propylate; il s'accuse davantage à mesure que l'équivalent s'élève et rend la préparation de l'isobutylate et surtout

de l'amylate à l'état de pureté fort difficile. J'ai déjà signalé ce phénomène à propos de l'isobutylate de soude; j'ai l'intention de l'étudier plus complètement.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^9KO^2$.
K.....	34,34	34,88

La dissolution dans l'eau ($1^{éq} = 4^{lit}$) a donné, à $+10°$,

$$+17^{Cal},16 \text{ pour } 1^{éq} (112^{gr},1)$$

et le liquide additionné de son volume d'eau dégage encore $+0^{Cal},25$.

On en déduit :

				Cal
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ KO$ sol.	$= C^8H^9KO^2$ sol.	$+ HO$ sol.....	$+20,15$
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.	$= C^8H^9KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ sol.....	$-0,34$
$C^8H^9KO^2$ sol.	$+ H^2O^2$ liq.	$= C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ KHO^2$ sol.....	$+1,76$
$C^8H^{10}O^2$ liq.	$+ K$ sol.	$= C^8H^9KO^2$ sol.	$+ H$ gaz.....	$+33,53$
$C^8H^9KO^2$ sol.	$+ n C^8H^{10}O^2$ liq.			
$= C^8H^9KO^2$ diss. dans $n C^8H^{10}O^2$ liq.....				$+8,89$

Amylate. — Pour obtenir l'amylate de potasse $C^{10}H^{11}KO^2$, on doit prolonger l'action de l'hydrogène pendant plusieurs heures, à 250°. Le produit est en cristaux blancs dont l'aspect rappelle un peu celui de l'acide sulfurique anhydre. Il est très altérable à l'air, et ne peut être pesé et conservé que dans les vases où il a été obtenu.

Analyse.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}KO^2$.
K.....	30,68	31,00

La dissolution dans l'eau ($1^{éq}$ dans 4^{lit}) a donné

$$+13^{Cal},98 \text{ pour } 1^{éq} (126^{gr},1) \text{ à } +12°.$$

Le liquide additionné de son volume d'eau dégage encore + 0,^{Cal},34.

On peut en conclure :

					Cal
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	+ KO sol.	= $C^{10}H^{11}KO^2$ sol.	+ HO sol.....		+ 23,27
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	+ KHO^2 sol.	= $C^{10}H^{11}KO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol.....		+ 2,78
$C^{10}H^{11}KO^2$ sol.	+ H^2O^2 liq.	= $C^{10}H^{12}O^2$ liq.	+ KHO^2 sol.....		— 1,35
$C^{10}H^{12}O^2$ liq.	+ K sol.	= $C^{10}H^{11}KO^2$ sol.	+ H gaz.....		+ 36,65
$C^{10}H^{11}KO^2$ sol.	+ $nC^{10}H^{12}O^2$ liq.	= $C^{10}H^{11}KO^2$ diss. dans $nC^{10}H^{12}O^2$ liq.....			+ 8,59

Ces différentes séries doivent être rapprochées de celle qu'on obtient avec l'eau et le potassium :

				Cal
H^2O^2 liq.	+ KO sol.	= KHO^2 sol.	+ HO sol.....	+ 21,92
H^2O^2 liq	+ KHO^2 sol.	= KHO^2 sol.	+ H^2O^2 sol.....	+ 1,43
KHO^2 sol.	+ H^2O^2 liq.	= H^2O^2 liq.	+ KHO^2 sol....	+ 0,00
H^2O^2 liq.	+ K sol.	= KHO^2 sol.	+ H gaz.....	+ 35,30
KHO^2 sol.	+ nH^2O^2 liq.	= KHO^2 diss. de nH^2O^2 liq..		+ 12,50

Enfin, les données précédentes permettent aussi de calculer la chaleur de formation des alcoolates de potasse à partir des éléments ; on a

				Cal
K sol.	+ H gaz	+ O^2 gaz	= KHO^2 sol.....	+ 104,32
K sol.	+ C^2 sol. (diam.)	+ H^3 gaz	+ O^2 gaz = $C^2H^3KO^2$ sol....	+ 100,19
K sol.	+ C^4 sol.	+ H^5 gaz	+ O^2 gaz = $C^4H^5KO^2$ sol....	+ 106,18
K sol.	+ C^6 sol.	+ H^7 gaz	+ O^2 gaz = $C^6H^7KO^2$ sol....	+ 102,95
K sol.	+ C^8 sol.	+ H^9 gaz	+ O^2 gaz = $C^8H^9KO^2$ sol....	+ 117,55
K sol.	+ C^{10} sol.	+ H^{11} gaz	+ O^2 gaz = $C^{10}H^{11}KO^2$ sol....	+ 129,67

Les quatre premiers nombres sont presque identiques.

J'insisterai dans la cinquième Partie (Conclusions) sur les conséquences qui résultent de la comparaison de ces différents résultats.

IV. — Action du bibromure d'éthylène sur les alcoolates alcalins. — Préparation de l'acétylène.

La connaissance des chaleurs de formation des alcoolates alcalins solides ou dissous peut nous permettre d'expliquer

un certain nombre de phénomènes dont la théorie n'est pas encore faite.

On sait que les alcoolates alcalins sont d'un usage fréquent dans un grand nombre de réactions de la Chimie organique. On les emploie soit sous forme solide, soit en dissolution dans un excès d'alcool, soit encore à l'état de potasse ou de soude alcoolique. L'exemple classique du bromure d'éthylène agissant sur l'alcoolate de potasse ou de soude est le type de ce genre de réactions. On peut obtenir, dans ce cas particulier, deux composés

$$C^4H^4Br^2 + C^4H^5KO^2 = C^4H^3Br + C^4H^6O^2 + KBr$$

ou

$$C^4H^4Br^2 + 2C^4H^5KO^2 = C^4H^2 + 2C^4H^6O^2 + 2KBr,$$

suivant qu'on enlève une seule fois ou deux fois HBr. L'expérience a montré que, généralement, ces réactions ne peuvent être opérées avec la potasse aqueuse, du moins à température égale, bien que les équations soient pareilles :

$$C^4H^4Br^2 + KHO^2 = C^4H^3Br + H^2O^2 + KBr,$$
$$C^4H^4Br^2 + 2KHO^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2 + 2KBr.$$

Elle a fait voir aussi que l'alcoolate de soude ne peut pas remplacer l'alcoolate de potasse, et que les composés bromés ou iodés s'y prêtent mieux que les corps chlorés. Enfin on trouve commode de remplacer l'éthylate de potasse par la dissolution que l'on appelle *potasse alcoolique* et qui donne d'aussi bons résultats.

La potasse alcoolique se prépare en dissolvant presque jusqu'à saturation de l'hydrate de potasse dont la composition varie de KHO^2 à KHO^2,HO dans de l'alcool à 85° ou à 90°, c'est-à-dire contenant de $C^4H^6O^2,HO$ à $C^4H^6O^2,2HO$. On admet souvent qu'elle contient à la fois de l'hydrate de potasse KHO^2 dissous dans l'eau et de l'alcoolate de potasse $C^4H^5KO^2$ dissous dans l'alcool ; la

potasse alcoolique serait un mélange de ces deux dissolutions. Remarquons cependant que chacun de ces corps (hydrate et alcoolate) forme, le premier avec l'eau, l'autre avec l'alcool, plusieurs combinaisons. Pour des proportions déterminées d'eau, d'alcool et de potasse, il existe dans la liqueur un certain état d'équilibre entre tous ces corps qui sont dans un état de dissociation plus ou moins avancé.

Mais il y a plus; l'alcool et l'eau peuvent aussi former des combinaisons, de même pour les alcoolates et les hydrates; enfin il peut exister des combinaisons éthérées en petite quantité. Il en résulte un état d'équilibre que nous ne connaissons pas exactement; aussi ne peut-on pas appliquer directement à la potasse alcoolique les données thermiques que j'ai déterminées. On verra plus loin, par les expériences directes que j'ai faites sur ce corps, qu'il paraît se comporter comme un intermédiaire entre la potasse aqueuse et une dissolution alcoolique d'éthylate de potasse, ce qui confirme les idées généralement admises à ce sujet et permet de penser que les principaux corps qui interviennent dans cette substance sont, d'une part, la dissolution alcoolique d'éthylate de potasse, d'autre part, la potasse aqueuse. Les mêmes observations s'appliquent à la soude alcoolique.

Pour conserver aux raisonnements qui vont suivre toute leur rigueur, j'ai donc considéré seulement la dissolution alcoolique d'éthylate de potasse et les alcoolates solides. L'expérience montre d'ailleurs que les deux réactions du bromure d'éthylène, l'une donnant C^4H^3Br, l'autre C^4H^2, se produisent avec tous les alcoolates alcalins et qu'elles ont lieu en même temps, aussi bien avec ces corps qu'avec la potasse alcoolique; il n'y a de variable que la température de la réaction et les proportions des deux corps formés.

La chaleur de formation de l'éthylène monobromé

C^4H^3Br n'est pas déterminée, mais on connaît celles de $C^4H^4Br^2$ et de C^4H^2 :

$$C^4 \text{ sol. (diamant)} + H^4 \text{ gaz} + Br^2 \text{ gaz} = C^3H^4Br^2. \quad + 21^{Cal},9$$
$$C^4 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz} = C^4H^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad - 61^{Cal},1$$

La chaleur de formation de C^4H^3Br doit être intermédiaire entre $+21,9$ et $-61,1$; mais il n'est pas nécessaire de la connaître.

Comparons maintenant la chaleur dégagée dans les deux réactions suivantes :

$$C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + 2(KHO^2 \text{ diss. dans } n\,H^2O^2 \text{ liq.})$$
$$= 2KBr \text{ diss. dans } 2(n+1)H^2O^2 \text{ liq.} + C^4H^2 \text{ gaz}$$

et

$$C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + 2(C^4K^5HO^2 \text{ diss. dans } n\,C^4H^6O^2 \text{ liq.})$$
$$= 2KBr \text{ préc. dans } 2(n+1)C^4H^6O^2 \text{ liq.} + C^4H^2 \text{ gaz.}$$

Je crois devoir donner en entier les deux cycles thermiques qui fournissent la réponse à ces deux questions :

A	1	$C^4H^4Br^2$ liq. + 2(KHO^2 diss. dans n H^2O^2 liq.) = 2KBr diss. dans $2(n+1)H^2O^2$ liq. + C^4H^2 gaz....	x
	2	$C^4H^4Br^2$ liq. = 2HBr gaz + C^4H^2 gaz	$-56,0^{Cal}$
		2HBr gaz + Aq = 2HBr diss. dans Aq.....	$+40,0$
		2(KHO^2 diss. dans n H^2O^2 liq.) + 2HBr diss. dans Aq = 2KBr dissous	$+27,4$

d'où

$$x = +11^{Cal},4;$$

B	1	$C^4H^4Br^2$ liq. + 2($C^4H^5KO^2$ diss. dans n $C^4H^6O^2$ liq.) = 2KBr préc. dans $2(n+1)C^4H^6O^2$ liq. + C^4H^2 gaz...	x
	2	$C^4H^4Br^2$ liq. = 2HBr gaz + C^4H^2 gaz.....	$-56,0^{Cal}$
		2HBr gaz + Aq = 2HBr diss. dans Aq.....	$+40,0$
		2($C^4H^5KO^2$ diss. dans n $C^4H^6O^2$ liq.) = 2($C^4H^5KO^2$ préc. dans n $C^4H^6O^2$ liq.)	$-27,18$
		2$C^4H^5KO^2$ préc. + 2H^2O^2 liq. = 2$C^4H^6O^2$ liq. + 2KHO^2 sol.....	$-0,72$
		2KHO^2 sol. + Aq = 2(KHO^2 diss.).....	$+25,0$
		2KHO^2 diss. + 2HBr diss. = 2KBr diss.....	$+27,4$
		2KBr diss. = 2KBr précipité	$+10,8$

d'où

$$x' = +19^{Cal},30.$$

La réaction est exothermique dans les deux cas, mais avec l'éthylate de potasse elle est représentée par un nombre double de l'autre (potasse aqueuse). Elle doit donc fournir une décomposition plus profonde.

On remarque en outre que la chaleur de dissolution prise en signe contraire du bromure de potassium ($+10^{Cal},8$ pour $2KBr$) intervient dans la seconde partie du second cycle, et s'ajoute avec le signe $+$ à la chaleur dégagée. Elle surpasse à elle seule la différence

$$+19^{Cal},30 - 11^{Cal},40 = +7^{Cal},90$$

entre les deux nombres. Il en résulte que le sens du phénomène est déterminé par la précipitation du bromure de potassium formé, qui, insoluble dans l'alcool, resterait, au contraire, dissous dans l'eau.

On voit encore que, si l'on remplace le composé bromé par le corps iodé correspondant, par exemple $C^4H^4Br^2$ par $C^4H^4I^2$, on aura à peu près le même résultat, car la chaleur de dissolution de KI est la même que celle de KBr ($-10^{Cal},6$ pour $2KI$, au lieu de $-10^{Cal},8$).

Au contraire, le composé chloré dégagera moins de chaleur, la chaleur de dissolution de $2KCl$ étant seulement de $-8^{Cal},4$. Il est facile de voir que, si l'on fait ces substitutions, ce sont ces quantités seules qui peuvent faire diminuer ou augmenter la différence $x' - x$, les autres termes restant constants ou se retrouvant à la fois dans les deux cycles.

On peut encore rechercher quelle serait la chaleur dégagée si l'on remplaçait l'éthylate de potasse par d'autres alcoolates de potasse.

On trouve ainsi :

	Cal
$C^4H^4Br^2$ liq. + 2 ($C^2H^3KO^2$ diss. dans $n\,C^2H^4O^2$ liq.) = 2 KBr précip. dans $2(n+1)C^2H^4O^2$ liq. + C^4H^2 gaz.	+ 15,92
$C^4H^4Br^2$ liq. + 2($C^6H^7KO^2$ diss. dans $n\,C^6H^8O^2$ liq.) = 2 KBr précip. dans $2(n+1)C^6H^8O^2$ liq. + C^4H^2 gaz.	+ 22,44
$C^4H^4Br^2$ liq. + 2($C^8H^9KO^2$ diss. dans $n\,C^8H^{10}O^2$ liq.) = 2 KBr précip. dans $2(n+1)C^8H^{10}O^2$ liq. + C^4H^2 gaz.	+ 32,94
$C^4H^4Br^2$ liq. + 2($C^{10}H^{11}KO^2$ diss. dans $n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq.) = 2 KBr précip. dans $2(n+1)C^{10}H^{12}O^2$ liq. + C^4H^2 gaz	+ 27,32

Les différences entre ces résultats et $+11^{Cal},4$ obtenu avec la potasse aqueuse sont toutes positives et égales à

Avec				
$C^2H^4O^2$	$C^4H^6O^2$	$C^6H^8O^2$	$C^8H^{10}O^2$ (iso)	$C^{10}H^{12}O^2$
$+4^{Cal},52$	$+7^{Cal},90$	$+11^{Cal},04$	$+21^{Cal},54$	$+16^{Cal},92$

Ces nombres vont nous permettre de préciser l'influence de l'insolubilité du bromure de potassium sur le phénomène qui nous occupe. Considérons les deux réactions :

	Cal
$C^4H^6O^2$ liq. + K sol. = H gaz + $C^4H^5KO^2$ sol. = a.....	+ 35,66
$C^4H^5KO^2$ sol. + $n\,C^4H^6O^2$ liq. = $C^4H^5KO^2$ diss. dans $n\,C^4H^6O^2$ = b.....	+ 13,59

et comparons-les aux deux réactions correspondantes faites avec l'eau :

	Cal
H^2O^2 liq. + K sol = H gaz + KHO^2 sol. = a'	+ 35,30
KHO^2 sol. + $n\,H^2O^2$ liq. = KHO^2 diss. dans $n\,H^2O^2$ liq. = b'.....	+ 12,50

Si l'on avait exactement $a = a'$ et $b = b'$, la différence $x' - x$ serait alors exactement de $+10^{Cal},8$, c'est-à-dire représentée par la chaleur de dissolution de 2 KBr prise en signe contraire. Mais, en général, pour les différents alcools, les valeurs de a et de b sont différentes de celles de

a' et de b', tantôt plus petites, tantôt plus grandes; aussi la valeur de $x' - x$ se trouve-t-elle plus petite que $+10,8$ pour les deux premiers alcools, plus grande pour les deux derniers, et à peu près égale pour l'alcool propylique.

Si nous examinons la seconde partie du cycle B, qui comprend sept termes, nous trouvons que les deux premiers sont constants et se retrouvent d'ailleurs dans le cycle A; les trois derniers sont également constants; le quatrième varie très peu pour les divers alcoolates; seul le troisième est très variable; c'est précisément le terme $-b$. Il représente, prise en signe contraire, la chaleur de dissolution de l'alcoolate dans un excès de l'alcool correspondant, et varie avec la dissociation des alcoolates polyalcooliques dans un excès d'alcool. Plus cette dissociation sera grande, moins l'alcoolate dégagera de chaleur en se dissolvant dans l'alcool, et plus il en dégagera en agissant sur le composé bromé.

La valeur de b varie de $+8^{Cal},59$ à $+13^{Cal},59$, et c'est le double de cette valeur prise en signe contraire qui intervient dans la deuxième partie du cycle x'.

C'est l'isobutylate de potasse qui fournit pour $x' - x$ la valeur la plus grande; c'est donc cette dissolution qu'il faudra employer de préférence dans le cas où la molécule d'hydracide aura résisté à l'action de l'éthylate de potasse.

Les mêmes calculs peuvent être faits pour la dissolution aqueuse de soude et les alcoolates de soude.

On trouve ainsi :

	Cal
$C^4H^4Br^2$ liq. $+ 2(NaHO^2$ diss. dans nH^2O^2 liq.)	
$= 2NaBr$ diss. dans $2(n+1)H^2O^2$ liq. $+ C^4H^2$ gaz.	$+11,1$
$C^4H^4Br^2$ liq. $+ 2(C^2H^3NaO^2$ diss. dans $nC^2H^4O^2$ liq.)	
$= 2NaBr$ précip. d. $2(n+1\ C^2H^4O^2$ liq. $+ C^4H^2$ gaz.	$+1,36$
$C^4H^4Br^2$ liq. $+ 2(C^4H^5NaO^2$ diss. dans $nC^4H^6O^2$ liq.)	
$= 2NaBr$ précip. d. $2(n+1)C^4H^6O^2$ liq. $+ C^4H^2$ gaz..	$+8,86$
$C^4H^4Br^2$ liq. $+ 2(C^6H^7NaO^2$ diss. dans $nC^6H^8O^2$ liq.)	
$= 2NaBr$ précip. d. $2(n+1)C^6H^8O^2$ liq. $+ C^4H^2$ gaz..	$+13,66$

Le calcul n'est pas possible pour l'isobutylate et pour l'amylate de soude, parce qu'on ne connaît pas le terme b :

$$\begin{aligned} &C^{2m}H^{2m}NaHO^2 \text{ sol.} + n\,C^{2m}H^{2m+2}O^2 \text{ liq.} \\ &\quad = C^{2m}H^{2m}NaHO^2 \text{ dissous dans } n\,C^{2m}H^{2+2m}O^2 \end{aligned}$$

pour $m = 4$ et $m = 5$.

Mais on voit que, pour les trois premiers alcools, les valeurs de x' sont constamment inférieures à celles que donnaient les alcoolates de potasse correspondants. Pour les deux premiers, la différence $x' - x$ est même négative; d'où il résulte que l'on ne peut pas remplacer les alcoolates de potasse par ceux de soude (¹).

On peut se proposer de faire les mêmes calculs pour les alcoolates solides :

$$\begin{aligned} &C^4H^4Br^2 \text{ liq.} - 2\,C^{2m}H^{2m}KHO^2 \text{ sol.} \\ &\quad = 2\,C^{2m}H^{2m+2}O^2 \text{ liq.} + 2\,KBr \text{ sol.} + C^4H^2 \text{ gaz} = y, \end{aligned}$$

par exemple, pour le méthylate de potasse :

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} &C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + 2\,C^2H^3KO^2 \text{ sol.} \\ &\quad = 2\,C^2H^4O^2 \text{ liq.} + 2\,KBr \text{ sol.} + C^4H^2 \text{ gaz} = y. \end{aligned} \right.$$

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{ll} & \text{Cal.} \\ C^4H^4Br^2 \text{ liq.} = 2\,HBr \text{ gaz} + C^4H^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots & -56,0 \\ 2\,HBr \text{ gaz} + Aq = 2\,HBr \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +40,0 \\ 2\,C^2H^3KO^2 \text{ sol.} + 2\,H^2O^2 \text{ liq.} & \\ \quad = 2\,C^2H^4O^2 \text{ liq.} + 2\,KHO^2 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & -5,74 \\ 2\,KHO^2 \text{ sol.} + Aq = 2\,KHO \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots & +25,0 \\ 2\,KHO^2 \text{ dissous} + 2\,HBr \text{ dissous} = 2\,KBr \text{ dissous} \ldots & +27,4 \\ 2\,KBr \text{ dissous} = 2\,KBr \text{ précipité} + 2\,Aq \ldots\ldots\ldots\ldots & +10,8 \end{array} \right.$$

(¹) En fait, l'action de la potasse aqueuse sur le bibromure d'éthylène, à 120°, ne dégage aucune trace d'acétylène. Mais, comme l'a montré Stempnewsky (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 154), il se forme un peu d'éthylène monobromé ; peut-être aussi se produit-il du glycol, l'eau transformant déjà à cette température le bibromure d'éthylène en glycol (Niederist, *Ann. Liebig*, t. 186, p. 388). Cette formation de glycol peut être considérée comme une réaction secondaire produite par la fixation

d'où

$$y = +41^{Cal},46.$$

On aurait de même, pour les différents alcools :

$C^4H^6O^2$.	$C^6H^8O^2$.	$C^8H^{10}O^2$ (iso).	$C^{10}H^{12}O^2$.
$+46^{Cal},48$	$+45^{Cal},94$	$+50^{Cal},72$	$+44^{Cal},50$

et en employant les alcoolates de soude :

$C^2H^4O^2$.	$C^4H^6O^2$.	$C^6H^8O^2$.	$C^8H^{10}O^2$ (iso).	$C^{10}H^{12}O^2$.
$+31^{Cal},74$	$+29^{Cal},18$	$+33^{Cal},12$	$+34^{Cal},92$	$+35^{Cal},02$

Le nombre le plus élevé est encore fourni par l'isobutylate de potasse ($+50,72$).

La comparaison de ces nombres permet de tirer quelques conclusions.

Le gaz qui se dégage par l'action du bibromure d'éthylène sur les alcoolates est toujours un mélange d'éthylène monobromé C^4H^3Br et d'acétylène C^4H^2. Mais les proportions doivent en être différentes, pour une même température de réaction; lorsque la valeur thermique de l'équation est faible, on doit avoir un gaz riche en éthylène monobromé; dans le cas contraire, un gaz riche en acétylène. Ce résultat peut être établi par le calcul.

En effet, représentons par α la chaleur de formation inconnue de l'éthylène monobromé, valeur qui doit être voisine de 0 :

$$C^4 \text{sol.} + H^3 \text{gaz} + Br \text{gaz} = C^4H^3Br \text{gaz} = \alpha,$$

---

de $2H^2O^2$ sur C^4H^2 produit au début. On a en effet

$$2H^2O^2 \text{ liq.} + C^4H^2 \text{ gaz} = C^4H^2(H^2O^2)^2 \text{ liq.....} \quad +34^{Cal},8.$$

Ce nombre doit être ajouté à la valeur de x, soit $+11^{Cal},4$, et à la chaleur de dissolution du glycol $+1^{Cal},7$, ce qui donne pour la réaction

$$C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + 2KHO^2 \text{ diss.} = 2KBr \text{ diss.} + C^4H^2(H^2O^2)^2 \text{ dissous}$$

le nombre $+47^{Cal},9$.

nous pourrons connaître la valeur thermique des deux réactions suivantes

$$C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + C^2H^3KO^2 \text{ sol.}$$
$$= C^2H^4O^2 \text{ liq.} + K\,Br \text{ sol.} + C^4H^3Br \text{ gaz} = \nu$$

et

$$C^4H^4Br^2 \text{ liq.} + C^8H^9KO^2 \text{ sol.}$$
$$= C^8H^{10}O^2 \text{ liq.} + K\,Br \text{ sol.} + C^4H^3Br \text{ gaz} = \nu'.$$

On trouve, pour ν et ν',

$$\nu = +40^{Cal},33 - \alpha \qquad \text{et} \qquad \nu' = +44^{Cal},96 - \alpha.$$

Quelle que soit la valeur de α, si l'on compare les différences

$$+41,46 - (40,33 - \alpha) \qquad \text{et} \qquad +50,72 - (44,96 - \alpha),$$

on voit que la plus grande est la seconde, qui correspond à l'isobutylate de potasse.

L'expérience confirme ces vues théoriques. Voici à ce sujet quelques résultats :

L'action de la potasse alcoolique (¹), à 120°, sur le bibromure d'éthylène a donné 33,8 pour 100 de C^4H^3Br, et 66,2 pour 100 de C^4H^2.

L'action, à 120°, de l'éthylate de potasse dissous dans un excès d'alcool anhydre ($+19^{Cal},30$) a fourni 20 pour 100 de C^4H^3Br et 80 pour 100 de C^4H^2.

L'isobutylate de potasse dissous dans l'alcool isobutylique ($+32^{Cal},94$) donne, à 120°, 10 pour 100 d'éthylène monobromé, et 90 pour 100 de C^4H^2.

L'action à froid de l'éthylate de potasse solide $C^4H^5KO^2$ ($+46,48$) fournit de 15 à 18 pour 100 de C^4H^3Br et de 82 à 85 pour 100 de C^4H^2.

Enfin l'isobutylate de potasse $C^8H^9KO^2$ ($+50,72$)

(¹) Préparé en dissolvant à saturation de la potasse fondue KHO^2 dans de l'alcool éthylique marquant 94° (soit $C^4H^6O^2 + HO$).

donne à froid de 8 à 10 pour 100 de C^4H^3Br et de 90 à 92 pour 100 d'acétylène.

Ces résultats varient dans le sens prévu par la théorie. J'ai pensé que l'on pourrait utiliser cette dernière réaction, qui se fait à froid, pour obtenir rapidement de l'acétylène dans les laboratoires. La préparation de ce gaz, telle qu'on la pratique aujourd'hui, est toujours assez compliquée, même lorsqu'on se sert de l'ingénieux appareil de M. Jungfleisch. La réaction de l'isobutylate de potasse sur le bibromure d'éthylène pourra donc rendre des services, lorsqu'on voudra préparer en peu de temps une petite quantité de gaz acétylène.

Voici les détails de l'expérience :

On dissout dans 20^{cc} à 25^{cc} d'alcool isobutylique environ 2^{gr} de potassium dans un tube à essai en verre d'assez fort diamètre (capacité d'environ 80^{cc} à 100^{cc}), et l'on chauffe la dissolution dans un courant d'hydrogène sec en élevant la température du bain d'huile jusqu'à 200°. On chasse ainsi l'alcool en excès, qui peut servir pour une autre préparation, et l'on obtient l'isobutylate de potasse sec $C^8H^9KO^2$, qui forme au fond du tube une masse cristalline adhérente au verre. On bouche le tube et, après refroidissement, on achève de le remplir de mercure et on le renverse sur la cuve à mercure, l'extrémité fermée en haut.

On introduit alors environ $0^{cc},5$ de bibromure d'éthylène qui réagit sur l'isobutylate dès qu'il arrive au contact. Lorsque le gaz remplit à peu près le tube, on le recueille dans une plus grande cloche, et, le liquide se trouvant de nouveau au contact de l'alcoolate, l'action recommence (1). A 10°, la décomposition est assez lente, et il faut plusieurs heures pour recueillir 200^{cc} ou 300^{cc} de gaz; vers 15° ou 20°, elle est beaucoup plus rapide. Elle

(1) L'alcool isobutylique dissout $3^{vol},5$ d'acétylène.

se produit dans tous les cas avec un dégagement de chaleur sensible à la main. Lorsqu'elle est terminée, il reste encore dans la partie supérieure du tube un peu d'alcoolate non décomposé; on enlève alors la plus grande partie du liquide qui contient beaucoup d'alcool isobutylique, et l'on introduit une nouvelle dose de bibromure d'éthylène. L'action se poursuit ainsi jusqu'à ce que la désagrégation de l'isobutylate de potasse soit complète. Avec 2^{gr} de potassium, on peut obtenir 500^{cc} à 600^{cc} de gaz.

Les impuretés qu'il retient sont : des vapeurs de bibromure d'éthylène et d'alcool isobutylique, et de l'éthylène monobromé. Ce dernier est entièrement à l'état de gaz et forme à peu près 8 pour 100 du volume total.

Pour purifier l'acétylène ainsi obtenu, on le soumet à l'action de l'alcool éthylique absolu. Pour 200^{cc} de gaz, on prend par exemple 1^{cc} d'alcool. On trouve que le volume se réduit à 180^{cc}. La solubilité de l'acétylène dans l'alcool étant de 6^{vol}, le gaz devrait occuper 194^{cc}, en négligeant pour le moment le volume occupé par les vapeurs d'alcool; la différence correspond à 14^{cc} de C^4H^3Br gazeux qui ont été absorbés en même temps. On sépare l'alcool saturé, et on le remplace de nouveau par 1^{cc} d'alcool. On constate que le volume est réduit à 172^{cc}, ce qui indique encore 2^{cc} d'éthylène monobromé absorbé. Enfin, une troisième opération faite avec 1^{cc} d'alcool donnerait un volume de 166^{cc}, la diminution étant due seulement à l'absorption de l'acétylène ([1]). Il ne reste plus qu'à enlever l'alcool et éliminer ses vapeurs par la potasse solide ou une goutte d'acide sulfurique. Les vapeurs d'alcool isobutylique disparaissent en même temps. Le volume est encore diminué de 3^{cc} ou 4^{cc} et l'on obtient finalement 160^{cc} d'acétylène pur et sec.

([1]) C'est par des procédés analogues que j'ai déterminé les proportions d'acétylène et d'éthylène monobromé dans les mélanges gazeux dont j'ai donné la composition plus haut.

Les vapeurs de bibromure d'éthylène, qui sont d'ailleurs peu abondantes dans le gaz primitif, ont été absorbées par l'alcool.

Ce gaz est complètement absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal, en donnant l'acétylure rouge caractéristique.

Toutes ces opérations s'exécutent très promptement sur la cuve à mercure, et permettent de préparer facilement l'acétylène. Il est probable que le même procédé pourrait être employé pour obtenir l'allylène C^6H^4 et le crotonylène C^8H^6.

Je dois indiquer, en terminant, qu'en 1861 M. Sawitsch [1] a indiqué que l'amylate de soude solide $C^{10}H^{11}NaO^2$ chauffé à 100° avec le bibromure d'éthylène, en vase clos, donne un gaz que l'analyse eudiométrique lui a permis d'identifier avec l'acétylène. Peu de temps après, il préparait de la même manière, avec $C^6H^6Br^2$, et pour la première fois, l'allylène C^6H^4. L'action de l'alcoolate à une température élevée détruisait sans doute les petites quantités d'éthylène monobromé qui se forment à froid.

Cependant ce procédé de préparation n'a jamais été employé pour obtenir l'acétylène, à cause des difficultés que l'on rencontre dans l'emploi des tubes scellés, soit pour enlever l'air qu'ils contiennent au début, soit pour recueillir les gaz. La décomposition à froid de l'isobutylate de potasse me paraît d'une application beaucoup plus commode.

Dans le cas où l'on ne pourrait pas faire usage de l'isobutylate de potasse, on le remplacerait par l'éthylate. Cependant la quantité d'éthylène monobromé formé étant à peu près double, on serait obligé d'ajouter un peu plus d'alcool pour purifier le gaz et de perdre une plus grande quantité d'acétylène.

---

(1) *Comptes rendus*, t. LII, p. 157.

V. — Conclusions.

On peut résumer de la manière suivante les principaux résultats de ce travail :

1° L'action des alcools étendus sur les bases étendues ne dégage que très peu de chaleur, la combinaison alcoolique étant presque complètement détruite par l'eau. On doit donc considérer un alcool monoatomique $C^{2m}H^{2m}(H^2O^2)$ comme un corps d'une acidité comparable à celle de l'eau H^2O^2; la molécule d'eau H^2O^2 qui remplace H^2 dans les carbures saturés

$$C^4H^6 = C^4H^4(H^2), \qquad C^4H^6O^2 = C^4H^4(H^2O^2)$$

agit donc sur les bases comme si elle était isolée. Ce fait n'est pas exceptionnel, mais conforme à des théories plus générales, l'éthylamine $C^4H^4(AzH^3)$ fournissant dans ses combinaisons avec les acides à peu près la même quantité de chaleur que AzH^3 libre.

2° Lorsqu'on considère la chaleur dégagée par la dissolution des métaux alcalins dans les alcools ou dans l'eau en excès, on constate que ces analogies se poursuivent; les deux réactions

$$\text{M sol.} + nH^2O^2 \text{ liq.} = \text{H gaz} + MHO^2 \text{ diss. dans } (n-1)H^2O^2,$$
$$\text{M sol.} + nC^{2m}H^{2m}(H^2O^2) \text{ liq.}$$
$$= \text{H gaz.} + C^{2m}H^{2m}MHO^2 \text{ diss. dans } (n-1)C^{2m}H^{2m}(H^2O^2)$$

dégageant des quantités de chaleur très voisines, comprises entre 40^{Cal} et 50^{Cal}. La liqueur obtenue dans les deux cas doit être considérée comme un véritable sel acide analogue au composé qu'on obtiendrait en dissolvant un métal dans un grand excès d'acide acétique $C^4H^4O^4$.

Cependant, ici, on observe de petites différences qui sont dues à la stabilité plus ou moins grande des alcoolates polyalcooliques. Tous les alcoolates alcalins se combinent à

un excès d'alcool pour former au moins un composé de cet ordre, de même que les acétates alcalins se combinent avec un excès d'acide acétique, de même que les hydrates alcalins KHO^2 ou $NaHO^2$ se combinent avec un excès d'eau. Tous ces corps appartiennent au même type, et lorsqu'ils sont dissous dans un excès du corps qui joue le rôle d'acide, ils sont toujours en partie décomposés. Prenons pour exemple les hydrates alcalins. L'hydrate de soude $NaHO^2$ en se dissolvant dans l'eau dégage de la chaleur ($+ 9^{Cal},78$ pour $1^{éq}$ dans un grand excès); mais, si l'on a soin de n'ajouter l'eau que par petites portions à la fois, on constate que jusqu'à $60H^2O^2$ environ, pour $1^{éq}$ de $NaHO^2$, on observe, pour chaque équivalent d'eau ajouté, des dégagements de chaleur successifs, mais de plus en plus faibles; au delà de $60H^2O^2$ il se produit au contraire une absorption de chaleur, jusqu'à $200H^2O^2$ environ; au delà l'effet thermique devient négligeable. Il faut en conclure qu'au début l'addition de petites quantités d'eau donne naissance à des corps acides, tels que $NaHO^2, H^2O^2$; puis, lorsque la dose d'eau ajoutée augmente, ce corps provoque la dissociation de ces composés. L'expérience montre que l'effet produit par ce phénomène secondaire est très variable, même pour les corps les plus voisins, tels que les hydrates de soude et de potasse. Aussi n'est-il pas surprenant de trouver pour les alcoolates des différences du même ordre; ces corps forment avec un excès d'alcool des alcoolates polyalcooliques dont la stabilité va d'abord en augmentant lorsqu'on les met en présence d'une quantité croissante d'alcool, puis qui se dissocient lorsque cette quantité devient trop considérable.

3° Ces faits apparaissent plus nettement encore lorsqu'on considère les chaleurs de formation des alcoolates à l'état solide. Sur les cinq réactions que j'ai mesurées thermiquement pour chacun des dix alcoolates examinés, les quatre premières ont donné constamment des nombres très voisins

de ceux qu'on obtient en remplaçant l'alcool par l'eau. L'alcool méthylique seul fournit des valeurs un peu plus élevées, ce qui concorde avec une remarque que j'ai déjà faite au sujet de l'action des alcools étendus sur les bases étendues; l'alcool méthylique est un acide un peu plus fort que l'eau; encore la différenee est-elle faible. Au contraire, si l'on examine la quantité de chaleur produite par la dissolution de l'alcoolate sec dans un grand excès de l'alcool correspondant, on constate des différences notables d'un alcool à l'autre; les nombres obtenus sont ou plus grands ou plus petits que ceux que donnerait l'eau, ce qui tient à la dissociation plus ou moins grande des alcoolates polyalcooliques.

4° Si la chaleur de formation des alcoolates était exactement la même que celle des hydrates, on ne comprendrait pas pourquoi les alcoolates pourraient donner des résultats différents de ceux fournis par les hydrates dans un grand nombre de réactions de Chimie organique. J'ai montré que ces différences étaient dues :

I. A ce que la chaleur de formation des alcoolates secs n'est pas tout à fait la même que celle des hydrates.

II. A ce que la dissociation des alcoolates polyalcooliques n'est pas la même que celle des hydrates.

III. A l'insolubilité dans les différents alcools de certains corps qui se forment dans les réactions de ce genre, par exemple du bromure de potassium qui se dissoudrait dans l'eau de la potasse aqueuse en absorbant de la chaleur.

J'ai été conduit, à la suite de ces observations, à indiquer une nouvelle méthode pour la préparation de l'acétylène.

RECHERCHES SUR LES GLYCÉRINATES ALCALINS MONOBASIQUES;

PAR M. R. DE FORCRAND.

La glycérine est attaquée à froid par les métaux alcalins; il se forme un glycérinate alcalin $C^6H^7MO^6$, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène. Cependant, la réaction s'arrête bientôt, à cause de la viscosité du liquide; les fragments de sodium ou de potassium se recouvrent d'une couche de glycérinate qui les empâte. Si l'on chauffe, la matière noircit, et une explosion ne tarde pas à se produire.

En 1872, E. Letts (1) a fait connaître un procédé plus commode de préparation du glycérinate de soude; il consiste à précipiter de l'éthylate de soude dissous dans un excès d'alcool absolu par une quantité équivalente de glycérine. Le précipité a pour formule $C^6H^7NaO^6$, $C^4H^6O^2$ et se transforme en glycérinate $C^6H^7NaO^6$ lorsqu'on le chauffe à 100°.

J. Puls (2) a indiqué plus tard une autre méthode moins commode pour obtenir le même composé $C^6H^7NaO^6$.

Enfin, on doit à M. Berthelot (3) quelques données thermiques sur la chaleur de formation du glycérinate de soude dissous en présence de proportions variables d'eau, de glycérine et de soude.

La suite de mes recherches sur les alcoolates alcalins m'a conduit à m'occuper des combinaisons formées par les alcools polyatomiques. J'ai dû commencer par com-

---

(1) *Berichte*, 1872, p. 159.
(2) *J. f. prakt. Chem.*, t. 123, p. 83.
(3) *Mécan. chim.*, t. II, p. 256 et suiv.

pléter l'étude des glycérinates alcalins monobasiques $C^6H^7MO^6$.

J'étudierai successivement dans ce Mémoire :

1° Action de la glycérine étendue sur les bases dissoutes ;

2° Glycérinate de soude ;

3° Glycérinate de potasse ;

4° Combinaisons des glycérinates alcalins monobasiques avec les alcools monoatomiques.

I. — Action de la glycérine étendue sur les bases dissoutes.

En faisant agir une dissolution de glycérine ($1^{éq} = 2^{lit}$) sur une dissolution de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$), M. Berthelot a obtenu

$$(C^6H^8O^6 + Aq) + (NaO + Aq) \text{ dégage : } + 0^{Cal},372.$$

Il y a donc combinaison, au moins partielle, en présence de 200 H^2O^2 environ.

La dissolution étendue de 5 fois son volume d'eau a donné $-0^{Cal},384$, c'est-à-dire une absorption égale au dégagement précédent. Cette addition a détruit complètement la combinaison.

J'ai opéré de la même manière avec la potasse

$$C^6H^8O^6 (1^{éq} = 2^{lit}) + KO (1^{éq} = 2^{lit})$$

et j'ai obtenu $+ 0^{Cal},57$ et $+ 0^{Cal},59$ dans deux mesures faites à $+ 10°$. La moyenne est $+ 0^{Cal},58$.

Ainsi les bases alcalines, agissant sur la glycérine à équivalents égaux, dégagent de la chaleur en présence de 200 H^2O^2, tandis que l'action de ces bases sur les alcools monoatomiques est nulle ou négligeable dans les mêmes conditions. La glycérine doit donc être considérée comme un corps plus *acide* que les alcools monoatomiques. Elle

doit ce caractère à sa fonction d'alcool triatomique et non pas à son équivalent élevé, l'alcool amylique ($1^{éq} = 88^{gr}$) ne dégageant pas de chaleur dans les mêmes conditions de dilution.

Ces faits sont d'accord avec ceux que M. Berthelot a signalés pour la mannite, alcool hexatomique, qui donne avec la soude

$$C^{12}H^{14}O^{12}\,(1^{éq} = 2^{lit}) + NaO\,(1^{éq} = 2^{lit})\ldots \quad + 1^{Cal},107$$

Ces nombres sont encore très faibles si on les compare à ceux que fournissent les acides proprement dits (de $+ 13^{Cal}$ à $+ 16^{Cal}$) et même les phénols ($+ 7^{Cal},34$) ou les aldéhydes ($+ 4^{Cal},33$), mais ils nous montrent qu'il n'y a pas de distinction bien nette à établir entre les alcools et les acides proprement dits au point de vue de la stabilité de leurs combinaisons salines en présence de l'eau et de leur acidité.

L'étude thermique des glycérinates alcalins solides va nous permettre de préciser davantage cette théorie.

II. — Glycérinate de soude.

Ce composé ayant été préparé et analysé par E. Letts, j'ai suivi pour l'obtenir la méthode imaginée par ce savant, et j'en ai fait l'étude thermique.

On le prépare en ajoutant à une dissolution concentrée de sodium dans l'alcool éthylique absolu une quantité de glycérine exactement équivalente au sodium dissous. Pour que le mélange soit rapide et bien homogène, il est bon de délayer la glycérine employée dans un peu d'alcool. Il se précipite presque immédiatement un corps blanc, cristallisé, très hygroscopique, dont la formule a été donnée par Letts. C'est une combinaison à équivalents égaux de glycérinate et d'alcool :

$$C^6H^7NaO^6 + C^4H^6O^2;$$

on dessèche ce corps sous des cloches en l'étalant sur des plaques de porcelaine poreuses.

Lorsqu'on le chauffe à 120° dans un courant d'hydrogène, il perd 1 équivalent d'alcool éthylique et donne un résidu blanc, cristallin, formé par du glycérinate de soude $C^6H^7NaO^6$.

J'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution dans l'eau de ce glycérinate $C^6H^7NaO^6$,

$$+ 1^{Cal},07 \text{ pour } 1^{éq} \text{ dans } 4^{lit} \text{ d'eau.}$$

Connaissant la chaleur de dissolution de la glycérine ($+ 1^{Cal},51$), on peut en conclure :

$C^6H^8O^6$ liq. + Na O sol.	= HO sol.	+ $C^6H^7NaO^6$ sol..	+ 29,02 Cal
$C^6H^8O^6$ liq. + Na HO^2 sol.	= H^2O^2 sol.	+ $C^6H^7NaO^6$ sol..	+ 12,02
H^2O^2 liq. + $C^6H^7NaO^6$ sol.	= $C^6H^8O^6$ liq.	+ Na HO^2 sol..	— 10,59
$C^6H^8O^6$ liq. + Na sol	= H gaz.	+ $C^6H^7NaO^6$ sol..	+ 43,89

La chaleur de fusion de la glycérine étant connue ($- 3^{Cal},9$), il serait facile de rapporter ces résultats à l'état solide de ce corps.

On peut rapprocher les quatre réactions précédentes de celles qu'on obtiendrait en remplaçant $C^6H^8O^6$ soit par H^2O^2, soit par un alcool monoatomique $C^2H^4O^2$, soit par un phénol $C^{12}H^6O^2$, soit enfin par un acide fort tel que SO^4H. On constaterait que la glycérine est intermédiaire entre les alcools monoatomiques et les phénols. Comparons seulement à ce point de vue la première et la quatrième de ces réactions, qui sont les plus caractéristiques. On trouve :

H^2O^2 liq. + Na O sol.	= Na HO^2 sol.	+ HO sol.....	+ 18,43 Cal
$C^2H^4O^2$ liq. + Na O sol.	= $C^2H^3NaO^2$ sol.	+ HO sol..	+ 18,32
$C^6H^8O^6$ liq. + Na O sol.	= $C^6H^7NaO^6$ sol.	+ HO sol..	+ 29,02
$C^{12}H^6O^2$ liq. + KO sol.	= $C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ HO sol..	+ 40,54
SO^4H liq. + Na O sol.	= SO^4Na sol.	+ HO sol..	+ 51,27

et

				Cal
H^2O^2 liq. + Na sol.	= $NaHO^2$ sol.	+ H gaz...		+33,30
$C^2H^4O^2$ liq. + Na sol.	= $C^2H^3NaO^2$ sol.	+ H gaz...		+33,19
$C^6H^8O^6$ liq. + Na sol.	= $C^6H^7NaO^6$ sol.	+ H gaz...		+43,89
$C^{12}H^6O^2$ liq. + K(1) sol.	= $C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ H gaz...		+53,94
SO^4H liq. + Na sol.	= SO^4Na sol.	+ H gaz...		+66,70

Ces comparaisons donnent une idée exacte de la stabilité relative des dérivés métalliques de l'eau, des alcools monoatomiques, des alcools polyatomiques, des phénols et des acides proprement dits. La chaleur dégagée est la même pour les deux premiers termes, puis elle augmente régulièrement de 10^{Cal} à 11^{Cal} d'un terme à l'autre.

On peut encore conclure des nombres précédents la chaleur de formation du glycérinate de soude à partir des éléments, de la manière suivante :

	Cal
C^6 sol. (diamant) + H^8 gaz + O^6 gaz = $C^6H^8O^6$ liq...	+165,50
Na sol. + O gaz = NaO sol.....	+ 50,10
$C^6H^8O^6$ liq. + NaO sol. = $C^6H^7NaO^6$ sol. + HO sol...	+ 29,02
HO sol. = HO liq.....	— 0,71
HO liq. = H gaz + O gaz.....	— 34,50

d'où

C^6 sol. (diamant) + H^7 gaz + Na sol. + O^6 gaz = $C^6H^7NaO^6$ sol.....	+209,41

III. — Glycérinate de potasse.

Le glycérinate de potasse $C^6H^7KO^6$ ne peut pas être obtenu directement par la dissolution du potassium dans la glycérine anhydre, pour les raisons que j'ai indiquées au début ; mais on peut appliquer le procédé de préparation du glycérinate de soude.

(1) Les mesures relatives aux phénates n'ont été faites qu'avec le potassium et la potasse ; mais on aurait des nombres très voisins avec le sodium et la soude.

On fait une dissolution concentrée de potassium dans l'alcool éthylique anhydre, et l'on y ajoute la quantité de glycérine qui correspond exactement au poids du potassium dissous (92^{gr} de glycérine pour $39^{gr},1$ de métal). Il se précipite une combinaison

$$C^6H^7KO^6 + C^4H^6O^2,$$

sur laquelle je reviendrai plus loin.

Lorsqu'on chauffe ce corps à 120°, dans un courant d'hydrogène sec, il perd 1 équivalent d'alcool éthylique, et donne le glycérinate de potasse $C^6H^7KO^6$. C'est un corps blanc, cristallin, qui absorbe rapidement l'humidité et l'acide carbonique de l'air.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^6$.
K.....	29,80	30,05
C.....	27,90	27,67
H.....	5,43	5,38

La chaleur de dissolution de ce corps est de

$$+ 0^{Cal},18 \text{ pour } 1^{éq} (130^{gr},1 \text{ dans } 4^{lit})$$

à + 15°.

Connaissant la chaleur de dissolution de la glycérine et la chaleur de neutralisation de la glycérine étendue par la potasse étendue ($+ 0^{Cal},58$), on peut en conclure :

$C^6H^8O^6$ liq. + KO sol.	= $C^6H^7KO^6$ sol. + HO sol....	+ 36,33 Cal
$C^6H^8O^6$ liq. + KHO^2 sol.	= $C^6H^7KO^6$ sol. + H^2O^2 sol..	+ 15,84
H^2O^2 liq. + $C^6H^7KO^6$ sol.	= $C^6H^8O^6$ liq. + KHO^2 sol..	— 14,41
$C^6H^8O^6$ liq. + K sol.	= $C^6H^7KO^6$ sol. + H gaz....	+ 49,71

Comparons encore la première et la quatrième de ces réactions avec celles que donneraient l'eau, l'alcool méthylique, le phénol et l'acide sulfurique.

On trouve :

							Cal
H^2O^2 liq.	+ KO sol.	=	KHO^2 sol.	+ HO sol...			+ 21,92
$C^2H^4O^2$ liq.	+ KO sol.	=	$C^2H^3KO^2$ sol.	+ HO sol...			+ 24,79
$C^6H^8O^6$ liq.	+ KO sol.	=	$C^6H^7KO^6$ sol.	+ HO sol...			+ 36,33
$C^{12}H^6O^2$ liq.	+ KO sol.	=	$C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ HO sol...			+ 40,54
SO^4H liq.	+ KO sol.	=	SO^4Na sol.	+ HO sol...			+ 54,09

et

							Cal
H^2O^2 liq.	+ K sol.	=	KHO^2 sol.	+ H gaz...			+ 35,30
$C^2H^4O^2$ liq.	+ K sol.	=	$C^2H^3KO^2$ sol.	+ H gaz...			+ 38,17
$C^6H^8O^6$ liq.	+ K sol.	=	$C^6H^7KO^6$ sol.	+ H gaz...			+ 49,71
$C^{12}H^6O^2$ liq.	+ K sol.	=	$C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ H gaz...			+ 53,94
SO^4H liq.	+ K sol.	=	SO^4K sol.	+ H gaz...			+ 68,90

On voit que les nombres obtenus pour le glycérinate sont toujours intermédiaires entre ceux que donne le méthylate et ceux que fournit le phénate.

On remarque, en outre, que la chaleur de formation du glycérinate de potasse est toujours plus grande que celle du glycérinate de soude, sous tous les états. C'est une relation générale que j'ai eu l'occasion d'établir pour les alcoolates alcalins formés par les alcools monoatomiques.

Calculons encore la chaleur de formation du glycérinate de potasse, à partir des éléments :

							Cal
C^6 sol. (diamant)	+ H^8 gaz	+ O^6 gaz	= $C^6H^8O^6$ liq...				+ 165,5
K sol.	+ O gaz	= KO sol.....					+ 48,6
$C^6H^8O^6$ liq.	+ KO sol.	= HO sol.	+ $C^6H^7KO^6$ sol...				+ 36,33
HO sol.	= HO liq.....						— 0,71
HO liq.	= HO gaz	+ O gaz.....					— 34,50

d'où

C^6 sol. (diam.) + H^7 gaz + K sol. + O^6 gaz = $C^6H^7KO^6$ sol. + 215,22

nombre un peu supérieur à celui que j'ai obtenu précédemment pour le glycérinate de soude (+ 209^{Cal}, 41).

IV. — Combinaisons des glycérinates alcalins monobasiques avec les alcools monoatomiques.

J'ai déjà signalé l'existence de deux de ces corps, le glycérinate de soude éthylique $C^6H^7NaO^6$, $C^4H^6O^2$ et le glycérinate de potasse éthylique $C^6H^7KO^6$, $C^4H^6O^2$. Le premier avait déjà été préparé par Letts.

J'ai obtenu sept autres combinaisons analogues en unissant les deux glycérinates alcalins monobasiques avec 1^{éq} d'un alcool monoatomique. Les formules de ces corps sont les suivantes :

Glycérinates	
de soude alcooliques.	de potasse alcooliques.
$C^6H^7NaO^6$, $C^2H^4O^2$	$C^6H^7KO^6$, $C^2H^4O^2$
$C^6H^7NaO^6$, $C^4H^6O^2$	$C^6H^7KO^6$, $C^4H^6O^2$
$C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$	$C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$
$C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$	$C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$
$C^6H^7NaO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$	

J'ai déterminé leur chaleur de formation.

J'étudierai successivement les composés fournis par le glycérinate de soude et ceux que donne le glycérinate de potasse.

A. Glycérinates de soude alcooliques.

1. *Glycérinate de soude méthylique*

$C^6H^7NaO^6$, $C^2H^4O^2$.

On dissout du sodium bien décapé et pesé d'avance dans un excès d'alcool méthylique anhydre, de manière à faire une dissolution à peu près saturée à froid. Après refroidissement, on y ajoute un poids de glycérine anhydre tel qu'on ait exactement 1^{éq} de ce corps pour 1^{éq} de sodium. Pour que le mélange soit bien homogène et

qu'il s'opère rapidement, on doit délayer dans un peu d'alcool méthylique la glycérine que l'on emploie. On agite; la dissolution s'échauffe et se trouble presque immédiatement. La liqueur se prend en une masse d'aiguilles cristallines que l'on sépare par le filtre du liquide qu'elles retiennent; cette opération doit être faite sous cloche, à l'abri de l'air extérieur. On étale le produit resté sur le filtre sur des plaques de porcelaine poreuses disposées sous des cloches rodées. On peut même, pour ce composé et pour toutes les combinaisons alcooliques du glycérinate de soude, activer la dessiccation en plaçant à côté un peu d'acide sulfurique ou de potasse solide qui n'absorbent que l'alcool non combiné.

Le produit recueilli a l'apparence d'une matière sèche, très blanche, cristallisée en petites aiguilles, très déliquescente.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^6$, $C^2H^4O^2$.
Na	15,43	15,75
C	32,80	32,88
H	7,73	7,53

Chauffé à 120° dans un courant d'hydrogène pur et sec, ce composé perd l'équivalent d'alcool méthylique qu'il contient, et donne le glycérinate $C^6H^7NaO^6$. La perte de poids a été trouvée de 22,15 pour 100, au lieu de 21,91 qu'indique la théorie pour la formule $C^6H^7NaO^6$, $C^2H^4O^2$. Je me suis assuré, par l'analyse et par la mesure de la chaleur de dissolution, que le produit obtenu est bien le même que le glycérinate préparé, en chauffant dans les mêmes conditions le dérivé éthylique

$$C^6H^7NaO^6,\ C^4H^6O^2.$$

Le glycérinate méthylique est un peu soluble dans l'alcool méthylique absolu (environ 120^{gr} par litre à + 15°).

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution du corps :

$$-2^{Cal},00 \text{ pour } 1^{éq} \text{ de } C^6H^7NaO^6,\ C^2H^4O^2\ (146^{gr})$$

à $+16^{\circ}$, dans 6^{lit} d'eau.

Le mélange des trois dissolutions

$$C^6H^8O^6\ (1^{éq}=2^{lit}),\qquad C^2H^4O^2(1^{éq}=2^{lit}),\qquad NaHO^2(1^{éq}=2^{lit})$$

fournit à la même température $+0^{Cal},34$.

Connaissant, en outre, la chaleur de dissolution de la glycérine ($+1^{Cal},51$) et de l'alcool méthylique ($+2^{Cal},00$), et aussi la chaleur de formation du glycérinate

$$C^6H^7NaO^6,$$

on peut conclure des nombres précédents :

$$\begin{aligned} &C^6H^8O^6 \text{ liq.} + NaHO^2 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.} \\ &\quad = H^2O^2 \text{ sol.} + C^6H^7NaO^6,\ C^2H^4O^2 \text{ sol...} \qquad +17^{Cal},06 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} &C^6H^7NaO^6 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.} \\ &\quad = C^6H^7NaO^6,\ C^2H^4O^2 \text{ sol.....} \qquad +5^{Cal},04 \end{aligned}$$

On peut encore calculer quelle est la chaleur dégagée lorsqu'on ajoute la glycérine à la dissolution alcoolique de méthylate de soude, et qu'il se précipite du glycérinate méthylique $C^6H^7NaO^6$, $C^2H^4O^2$:

$$\begin{aligned} &C^6H^8O^6 \text{ liq.} + C^2H^3NaO^2 \text{ dissous dans } n\,C^2H^4O^2 \text{ liq.} \\ &\quad = C^6H^7NaO^6,\ C^2H^4O^2 \text{ sol. précip. d. } n\,C^2H^4O^2 \text{ liq.} \qquad +0^{Cal},73 \end{aligned}$$

On verrait qu'au contraire la formation du glycérinate $C^6H^7NaO^6$ serait endothermique :

$$\begin{aligned} &C^6H^8O^6 \text{ liq.} + C^2H^3NaO^7 \text{ dissous dans } n\,C^2H^4O^2 \text{ liq.} \\ &\quad = C^6H^7NaO^6 \text{ sol.} + (n+1)\,C^2H^4O^2 \text{ liq.....} \qquad -4^{Cal},42 \end{aligned}$$

et par suite impossible à froid sans le concours d'une énergie étrangère ou d'une réaction accessoire exothermique.

La production à froid des glycérinates par la réaction de Letts n'est donc possible que grâce à la propriété qu'ils possèdent de s'unir ainsi avec un équivalent d'alcool monoatomique; car la remarque précédente peut être faite pour toutes les combinaisons analogues.

Ces données thermiques nous permettent encore de répondre à une autre question. L'analyse fournit pour le glycérinate méthylique des nombres qui conviennent à la formule $C^6H^7NaO^6, C^2H^4O^2$. Cependant ils conviendraient aussi bien à la formule $C^2H^3NaO^2, C^6H^8O^6$. La manière dont se détruit le composé à 120°, en perdant $C^2H^4O^2$, ne permet pas de décider. Mais on peut remarquer que la réaction

$$NaHO^2 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.} = H^2O^2 \text{ sol.} + C^2H^3NaO^2 \text{ sol.}$$

dégage seulement $+ 1^{Cal},32$. Or j'ai trouvé pour

$$\begin{aligned} C^6H^8O^6 \text{ liq.} + NaHO^2 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.} \\ = H^2O^2 \text{ sol.} + C^6H^7NaO^6, C^2H^4O^2 \text{ sol.} \\ \text{ou} + C^2H^3NaO^2, C^6H^8O^6 \text{ sol.} \end{aligned}$$

le nombre $+ 17^{Cal},06$. Si l'on choisissait la seconde formule, il faudrait donc admettre que la seule fixation de 1^{mol} de glycérine sur $C^2H^3NaO^2$ peut dégager

$$+ 17^{Cal},06 - 1^{Cal},32 = + 15^{Cal},74,$$

ce qui paraît invraisemblable. En effet, l'addition d'une molécule alcoolique à un alcoolate dégage beaucoup moins de chaleur; j'ai obtenu $+ 8^{Cal},06$ pour $2C^4H^6O^2$ fixé sur $C^4H^5NaO^2$, soit $+ 4^{Cal},03$ pour 1^{mol}. Au contraire, en prenant la première formule

$$C^6H^7NaO^6, C^2H^4O^2,$$

on trouve que $C^2H^4O^2$, en se fixant sur $C^6H^7NaO^6$, dégage seulement $+ 5^{Cal},04$, ce qui est tout à fait conforme aux analogies. La même observation peut être faite pour tous

les composés qui nous occupent, dont on doit écrire la formule :

$$C^6H^7MO^6 + C^{2n}H^{2n+2}O^2.$$

2. *Glycérinate de soude éthylique*

$C^6H^7NaO^6, C^4H^6O^2.$

La préparation est la même ; on remplace l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu.

La solubilité de ce corps dans l'alcool éthylique est d'environ 13^{gr} par litre à $+15^{\circ}$.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^6, C^4H^6O^2$.
Na	14,13	14,37
C	37,49	37,50
H	8,44	8,12

Sa chaleur de dissolution dans l'eau du calorimètre à $+16^{\circ}$ est de

$$-1^{Cal},08 \text{ pour } 1^{éq}(160^{gr}) \text{ dans } 6^{lit}.$$

Le mélange des trois dissolutions

$$C^6H^8O^6(1^{éq} = 2^{lit}), \quad NaHO^2(1^{éq} = 2^{lit}), \quad C^4H^6O^2(1^{éq} = 2^{lit})$$

dégage seulement $+0^{Cal},26$. La chaleur de dissolution de l'alcool éthylique est de $+2^{Cal},54$.

On en conclut

$C^6H^8O^6$ liq. + $NaHO^2$ sol. + $C^4H^6O^2$ liq.
= H^2O^2 sol. + $C^6H^7NaO^6, C^4H^6O^2$ sol..... $+16^{Cal},60$

$C^6H^7NaO^6$ sol. + $C^4H^6O^2$ liq.
= $C^6H^7NaO^6, C^4H^6O^2$ sol..... $+4^{Cal},58$

La formation du composé éthylique est exothermique :

$C^6H^8O^6$ liq. + $C^4H^5NaO^2$ dissous dans $nC^4H^6O^2$ liq.
= $C^6H^7NaO^6$, précip. d. $C^4H^6O^2$ $nC^4H^6O^2$ liq.... $+3^{Cal},92$

tandis que la formation de $C^6H^7NaO^6$ serait endothermique :

$$C^6H^5O^6 \text{ liq.} + C^4H^5NaO^2 \text{ dissous dans } nC^4H^6O^2 \text{ liq.}$$
$$= C^6H^7NaO^6 \text{ précipité dans } (n+1)C^4H^6O^2 \text{ liq.} \ldots \quad -0^{Cal},63$$

3. *Glycérinate de soude propylique*

$C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$.

Même préparation.

La solubilité de ce corps dans l'alcool propylique est seulement de 7^{gr} par litre à $+15^o$.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$.
Na	13,17	13,22
C	41,38	41,38
H	8,75	8,62

Ce composé perd, comme les précédents et comme ceux qui suivent, $1^{éq}$ d'alcool, lorsqu'on le chauffe à 120°-130° dans un courant d'hydrogène pur et sec. Il se transforme en $C^6H^7NaO^6$. La perte de poids a été trouvée de 34,24 pour 100, au lieu de 34,09 que la théorie indique pour la formule $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$.

La chaleur de dissolution ($1^{éq}$ dans 6^{lit} d'eau) est de $-0^{Cal},57$, à $+15^o$.

Le mélange des trois dissolutions

$$C^6H^8O^6(1^{éq} = 2^{lit}), \quad NaHO^2(1^{éq} = 2^{lit}), \quad C^6H^8O^2(1^{éq} = 2^{lit})$$

dégage $+0^{Cal},35$.

La chaleur de dissolution de $C^6H^8O^2$ est $+ 3^{Cal},05$; on en déduit :

	Cal
$C^6H^8O^6$ liq. + $NaHO^2$ sol + $C^6H^8O^2$ liq. = H^2O^2 sol. + $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$ sol.	+16,69
$C^6H^7NaO^6$ sol. + $C^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$ sol	+ 4,67
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^6H^7NaO^2$ dissous dans $nC^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$, $C^6H^8O^2$ précipité dans $nC^6H^8O^2$ liq.	+ 6,10
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^6H^7NaO^2$ dissous dans $nC^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$ précipité dans $(n+1)C^6H^8O^2$ liq.	+ 1,63

Ces deux dernières réactions seraient ici l'une et l'autre exothermiques, mais la première dégage beaucoup plus de chaleur que la seconde; aussi la combinaison propylique se formera de préférence.

4. *Glycérinate de soude isobutylique*

$C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$.

Même préparation et mêmes propriétés.

La solubilité de ce corps dans l'alcool isobutylique n'est que de $4^{gr},6$ par litre.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$.
Na	12,28	12,23
C	44,37	44,68
H	8,46	9,04

La chaleur de dissolution est de $+ 1^{Cal},23$ (pour $1^{éq}$ dans 6^{lit} d'eau).

Le mélange des trois dissolutions

$C^6H^8O^6$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), $NaHO^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), $C^8H^{10}O^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)

dégage $+ 0^{Cal},36$.

La chaleur de dissolution de l'alcool isobutylique dans l'eau est de $+ 2^{Cal},88$.

D'où l'on déduit :

	Cal
$C^6H^8O^6$ liq. + $NaHO^2$ sol. + $C^8H^{10}O^2$ liq. = H^2O^2 sol. + $C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$ sol.	+ 14,73
$C^6H^7NaO^6$ sol. + $C^8H^{10}O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$ sol.	+ 2,71
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^8H^9NaO^2$ dissous dans $n\,C^8H^{10}O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$, $C^8H^{10}O^2$ précipité dans $n\,C^8H^{10}O^2$ liq.	+ 14,89 — X
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^8H^9NaO^2$ dissous dans $n\,C^8H^{10}O^2$ liq. = $C^6H^7NaO^6$ précipité dans $(n+1)C^8H^{10}O^2$ liq.	+ 12,41 — X

X est un nombre certainement positif, et probablement voisin de $+ 10^{Cal}$, qui exprime la chaleur de dissolution de l'isobutylate de soude dans un excès d'alcool isobutylique. On sait que cette donnée n'a pu être déterminée.

On remarquera cependant qu'entre les deux valeurs 14,89 — X et 12,41 — X on retrouve la même différence que pour les corps précédents, et dans le même sens; ce qui explique que le glycérinate alcoolique se forme toujours de préférence.

5. *Glycérinate de soude amylique*

$C^6H^7NaO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$.

Mêmes caractères que les précédents. Sa solubilité dans un excès d'alcool amylique est de 28^{gr} par litre.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7NaO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$.
Na	11,34	11,38
C	47,63	47,52
H	8,88	9,40

J'ai trouvé pour ce corps les données suivantes :

Chaleur de dissolution ($1^{éq}$ dans 6^{lit} d'eau) à $+15°$	$+ 0^{Cal},99$
$C^6H^8O^6(1^{éq} = 2^{lit}) + NaHO^2(1^{éq} = 2^{lit}) + C^{10}H^{12}O^2(1^{éq} = 2^{lit},5)$	$+ 0^{Cal},29$

La chaleur de dissolution de l'alcool amylique dans l'eau est de $+ 2^{Cal},80$.

On en conclut :

	Cal
$C^6H^8O^6$ liq. $+ NaHO^2$ sol. $+ C^{10}H^{12}O^2$ liq. $= H^2O^2$ sol. $+ C^6H^7NaO^6, C^{10}H^{12}O^2$ sol.	$+ 14,82$
$C^6H^7NaO^6$ sol. $+ C^{10}H^{12}O^2$ liq. $= C^6H^7NaO^6, C^{10}H^{12}O^2$ sol.	$+ 2,80$
$C^6H^8O^6$ liq. $+ C^{10}H^{11}NaO^2$ dissous dans $n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq. $= C^6H^7NaO^6, C^{10}H^{12}O^2$ précipité dans $n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$+ 15,02 - X'$
$C^6H^8O^6$ liq. $+ C^{10}H^{11}NaO^2$ dissous dans $n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq. $= C^6H^7NaO^6$ précipité dans $(n+1)\,C^{10}H^{12}O^2$ liq.	$+ 12,41 - X'$

On peut faire les mêmes remarques que précédemment sur le terme X′ et sur la différence

$$(15,02 - X') - (12,41 - X').$$

B. Glycérinates de potasse alcooliques.

1. *Glycérinate de potasse méthylique*

$C^6H^7KO^6, C^2H^4O^2$.

On l'obtient en ajoutant $1^{éq}$ de glycérine à $1^{éq}$ de méthylate de potasse (obtenu par dissolution du potassium dans l'alcool méthylique) dissous dans un excès d'alcool méthylique anhydre. La combinaison se précipite en paillettes cristallines incolores que l'on dessèche sur des plaques de porcelaine poreuses.

La solubilité de ce corps dans l'alcool méthylique anhydre est d'environ 400^{gr} par litre. Aussi le liquide séparé

des premiers cristaux par le filtre laisse déposer de nouveau des lamelles brillantes du même composé, lorsqu'on le fait évaporer lentement à l'abri de l'air extérieur. Pendant la dessiccation de ce corps sur les plaques poreuses, on ne doit pas placer à côté de l'acide sulfurique concentré ou de la potasse solide, qui absorberaient non seulement l'alcool méthylique retenu mécaniquement, mais aussi l'alcool combiné, en donnant le glycérinate de potasse $C^6H^7KO^6$. L'action du vide à froid ou un courant d'hydrogène à 120° fait perdre très rapidement à ce composé son équivalent d'alcool méthylique.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^6, C^2H^4O^2$.
K.....	24,21	24,12
C.....	28,90	29,61
H.....	6,72	6,78

La chaleur de dissolution de ce corps est de

$$-1^{Cal},48 \text{ pour } 1^{éq}(162^{gr},1) \text{ dans } 6^{lit} \text{ d'eau, à } +10°.$$

Le mélange des trois dissolutions de glycérine, de potasse et d'alcool méthylique (chacune à $1^{éq} = 2^{lit}$), dégage $+0^{Cal},57$.

Connaissant la chaleur de dissolution de l'alcool et de la glycérine, et la chaleur de formation du méthylate et du glycérinate de potasse, on en déduit

$$C^6H^8O^6 \text{ liq.} + KHO^2 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.}$$
$$= H^2O^2 \text{ sol.} + C^6H^7KO^6, C^2H^4O^2 \text{ sol...} \quad +19^{Cal},49$$
$$C^6H^7KO^6 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.}$$
$$= C^6H^7KO^6, C^2H^4O^2 \text{ sol.....} \quad +3^{Cal},65$$

Le premier de ces nombres est plus grand que celui qui correspond au glycérinate de soude, ce qui est conforme aux analogies; le second est plus petit, $+3^{Cal},65$ au lieu

de $+ 5^{Cal},04$. C'est là une relation générale pour les deux séries. On verrait encore que la formation de la combinaison méthylique dégage de la chaleur :

$C^6H^8O^6$ liq. + $C^2H^3KO^2$ dissous dans $n\,C^2H^4O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^2H^4O^2$ précipité dans $n\,C^2H^4O^2$ liq. ..... $+ 2^{Cal},54$

tandis que la formation directe du glycérinate $C^6H^7KO^6$ serait endothermique :.

$C^6H^8O^6$ liq. + $C^2H^3KO^2$ dissous dans $n\,C^2H^4O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$ précipité dans $(n-1)C^2H^4O^2$ liq. ..... $- 1^{Cal},22$

et, par suite, impossible à froid.

2. *Glycérinate de potasse éthylique*

$C^6H^7KO^6, C^4H^6O^2$.

Même préparation que pour le corps précédent.

La solubilité dans un excès de l'alcool correspondant est un peu moindre (187^{gr} dans 1^{lit}), mais assez considérable pour qu'on puisse obtenir de grandes lamelles transparentes par évaporation du liquide séparé des premiers cristaux. Ces lamelles peuvent avoir 1^{cm} de longueur et paraissent dériver d'un prisme orthorhombique ou clinorhombique aplati suivant g^1, mais les cristaux sont trop altérables à l'air pour permettre des mesures d'angles.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^6, C^4H^6O^2$.
K.....	21,92	22,20
C.....	34,44	34,07
H.....	7,68	7,38

J'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution dans l'eau, à $+ 15^o$,

$- 0^{Cal},06$ pour $1^{éq}(176^{gr},1)$ dans 6^{lit} d'eau.

Le mélange des trois liqueurs :

$$C^6H^8O^6(1^{éq} = 2^{lit}), \qquad KHO^2(1^{éq} = 2^{lit}), \qquad C^4H^6O^2(1^{éq} = 2^{lit})$$

donne $+ 0^{Cal},49$, à la même température.

On en déduit :

	Cal
$C^6H^8O^6$ liq. + KHO^2 sol. + $C^4H^6O^2$ liq. = H^2O^2 sol. + $C^6H^7KO^6$, $C^4H^6O^2$ sol.	+18,53
$C^6H^7KO^6$ sol. + $C^4H^6O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^4H^6O^2$ sol.....	+ 2,69
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^4H^5KO^2$ dissous dans $nC^4H^6O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^4H^6O^2$ précipité dans $nC^4H^6O^2$ liq.....	+ 3,17
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^4H^5KO^2$ dissous dans $nC^4H^6O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$ précipité dans $(n+1)C^4H^6O^2$ liq.....	+ 0,46

3. *Glycérinate de potasse propylique*

$C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$.
K.....	20,67	20,57
C.....	37,16	37,86
H.....	7,84	7,89

Sa solubilité dans l'alcool propylique est de 157^{gr} par litre.

Sa chaleur de dissolution

$$-0^{Cal},67 \text{ pour } 1^{éq}(190^{gr},1) \text{ dans } 6^{lit} \text{ d'eau à } +15^{\circ}.$$

Le mélange des trois dissolutions de glycérine, de po-

tasse et d'alcool propylique (chacune à $1^{éq} = 2^{lit}$) donne $+ 0^{Cal},44$.

On en conclut :

$C^6H^8O^6$ liq. + KHO^2 sol. + $C^6H^8O^2$ liq. = H^2O^2 sol. + $C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$ sol.	+19,60
$C^6H^7HO^6$ sol. + $C^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$ sol.	+ 3,76
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^6H^7KO^2$ dissous dans $n\,C^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^6H^8O^2$ précipité dans $n\,C^6H^8O^2$ liq.	+ 5,79
$C^6H^8O^6$ liq. + $C^6H^7KO^2$ dissous dans $n\,C^6H^8O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$ précipité dans $(n+1)\,C^6H^8O^2$ liq.	+ 1,89

4. *Glycérinate de potasse amylique*

$C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$.

La solubilité de ce composé dans l'alcool amylique est seulement de 40^{gr} par litre.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$.
K.....	17,74	17,93
C.....	43,96	44,01
H.....	8,39	8,71

Chaleur de dissolution :

$+ 1^{Cal},05$ pour $1^{éq}(218^{gr},1)$ dans 6^{lit} d'eau à $+15°$.

Le mélange des trois dissolutions

$C^6H^8O^6(1^{éq} = 2^{lit})$, $KHO^2(1^{éq} = 2^{lit})$, $C^{10}H^{12}O^2(1^{éq} = 2^{lit})$

donne $+ 0^{Cal},43$.

On en déduit :

$C^6H^8O^6$ liq. + KHO^2 sol. + $C^{10}H^{12}O^2$ liq.
= H^2O^2 sol. + $C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$ sol. + 17,62

$C^6H^7KO^6$ sol. + $C^{10}H^{12}O^2$ liq.
= $C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$ sol. . . . . + 1,78

$C^6H^8O^6$ liq. + $C^{10}H^{11}KO^2$ dissous dans
$n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$, $C^{10}H^{12}O^2$
précipité dans $n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq. . . . . + 6,28

$C^6H^8O^6$ liq. + $C^{10}H^{11}KO^2$ dissous dans
$n\,C^{10}H^{12}O^2$ liq. = $C^6H^7KO^6$ précipité
dans $(n+1)C^{10}H^{12}O^2$ liq. . . . . + 4,47

Tous ces corps, chauffés de 120° à 140° dans un courant d'hydrogène pur et sec, se transforment en glycérinate de potasse $C^6H^7KO^6$, en perdant 1^{mol} d'alcool.

5. *Glycérinate de potasse isobutylique.*

L'action de la glycérine sur l'isobutylate de potasse dissous dans un excès d'alcool isobutylique fournit un composé cristallisé dont la formule est $C^6H^7KO^6$. C'est le glycérinate de potasse qui, dans ces conditions, ne se combine pas à $1^{éq}$ de cet alcool. L'expérience, répétée plusieurs fois en faisant varier la température et la concentration, a constamment donné le même résultat. En chauffant le glycérinate $C^6H^7KO^6$ avec un grand excès d'alcool isobutylique, soit en vase ouvert à 110°, soit en vase clos à 140°, on n'obtient pas de combinaison alcoolique.

Cette anomalie ne peut s'expliquer complètement au moyen des données thermiques que nous possédons, parce que l'une d'elles fait défaut, la chaleur de dissolution de la combinaison elle-même.

Cependant on trouve que la réaction

$$(a)\quad \begin{cases} C^6H^8O^6 \text{ liq.} + C^8H^9KO^2 \text{ dissous dans } n\,C^8H^{10}O^2 \text{ liq.} \\ \quad = C^6H^7KO^6 \text{ précipité dans } (n+1)C^8H^{10}O^2 \text{ liq.}, \end{cases}$$

qui se produit en réalité, dégage $+7^{Cal},28$, nombre bien supérieur à ceux que j'ai obtenus pour les autres alcoolates de potasse ($-1,22$, $+0,46$, $+1,89$, $+4,47$). D'autre part, la réaction

$$(b)\left\{\begin{array}{l} C^6H^8O^6 \text{ liq.} + C^8H^9KO^2 \text{ dissous dans } nC^8H^{10}O^2 \text{ liq.} \\ \quad = C^6H^7KO^6, C^8H^{10}O^2 \text{ précipité dans } nC^8H^{10}O^2 \text{ liq.,} \end{array}\right.$$

qui ne se produit pas, dégagerait $+10^{Cal},22 - x$.

x est la chaleur de dissolution inconnue de

$$C^6H^7KO^6, C^8H^{10}O^2.$$

Il suffit donc que x soit supérieur à $+2^{Cal},94$, ce qui n'a rien de contraire aux analogies, pour que la réaction (b) ne se produise pas.

J'ai déjà signalé à plusieurs reprises, dans mes recherches sur les alcoolates, des différences de cet ordre présentées par les dérivés de l'alcool isobutylique dont la constitution n'est pas la même que celle des autres alcools étudiés.

Cette réserve faite, on voit que les alcools monoatomiques se combinent à froid avec les glycérinates de soude ou de potasse pour former des composés dont la formule générale est

$$C^6H^7MO^6 + C^{2n}H^{2n+2}O^2.$$

Le métal peut être K ou Na; l'alcool monoatomique peut être

$$C^2H^4O^2, C^4H^6O^2, C^6H^8O^2, C^8H^{10}O^2, C^{10}H^{12}O^2.$$

Ils se préparent de la même manière et jouissent de propriétés très voisines.

L'addition de cette molécule d'alcool dégage de la chaleur. Ce dégagement de chaleur va en décroissant pour le même métal, à mesure que l'équivalent de l'alcool augmente. Pour le même alcool, il est plus grand avec le glycérinate de soude qu'avec celui de potasse.

La solubilité de ce corps dans un excès de l'alcool correspondant est assez faible et décroît aussi, en général, lorsque l'équivalent de l'alcool monoatomique augmente.

Ces composés appartiennent à une série très nombreuse de combinaisons. On doit les rapprocher des hydrates, des alcoolates polyalcooliques, des sels acides. Ces corps jouent un rôle important dans l'explication des réactions où ils peuvent prendre naissance. Leur production, accompagnée d'un dégagement de chaleur, détermine souvent le sens du phénomène; comme ils cèdent facilement, sous l'influence de la chaleur, la molécule alcoolique combinée, ils permettent souvent d'isoler des composés dont la formation directe ne serait pas possible.

SUR LA VITESSE DE RÉACTION DU ZINC PLOMBÉ AVEC QUELQUES ACIDES, DANS DIVERS ÉTATS DE CONCENTRATION ET DE TEMPÉRATURE;

PAR MM. W. SPRING ET EDM. VAN AUBEL.

A. de la Rive a montré, il y a déjà longtemps [1], que la vitesse de la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau variait, dans de larges proportions, suivant le degré de pureté du métal. Du zinc, aussi pur que possible, n'entre en réaction chimique avec une solution d'acide sulfurique qu'avec la plus grande lenteur; mais le zinc allié, par fusion, à de petites quantités de cuivre, de fer ou de plomb, donne, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs, un dégagement d'hydrogène beaucoup plus rapide. D'autre part, en variant,

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIII, p. 425; 1830.

pour un même alliage, ou bien pour le zinc pur, le degré de concentration de l'acide, de la Rive s'assura que le liquide conduisant le mieux l'*électricité* était aussi celui dans lequel le zinc se dissolvait le plus rapidement.

D'après cela, l'influence des substances hétérogènes sur le zinc semblerait être due « à un effet électrique qui résulte de leur contact avec les particules plus oxydables du zinc ». En d'autres termes, la raison déterminante de l'acte chimique résiderait moins dans l'affinité relative du zinc pour les éléments de l'acide que dans une véritable *électrolyse* de la solution acide. S'il en est bien ainsi, du zinc absolument pur, c'est-à-dire homogène non seulement sous le rapport chimique, mais encore sous le rapport physique, ne doit pas être en état de fournir de l'hydrogène au contact des acides étendus. L'expérience semble vérifier cette conclusion.

D'après Barbot (1), les différences constatées dans la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique seraient dues seulement en partie aux impuretés du métal : le zinc *pur* ne se dissoudrait, en effet, pas toujours avec la même lenteur.

Cette observation est confirmée par les recherches de Mahier (2) et de Begemann (3) qui ont montré que la lenteur de la réaction du zinc pur doit être attribuée plutôt à un état moléculaire déterminé qu'à sa pureté même.

Pour Mahier, un simple martelage suffirait à rendre au zinc réfractaire son activité chimique. Suivant Begemann, la manière de refroidir le zinc fondu a, non seulement une influence sur sa dureté et sa *cassure*, mais encore sur son action vis-à-vis des acides : le zinc trempé se dissolvait deux ou trois fois moins vite que le zinc refroidi lente-

---

(1) Percy und Knapp, *Métallurgie*, t. I, p. 486.
(2) *Berzelius Jahresbericht*, t. XXIV, p. 132; 1843.
(3) Percy und Knapp, *loc. cit.*

ment. Il ne paraît pas que Begemann ait fait quelque tentative, théorique ou pratique, pour pénétrer la raison de ce fait.

Récemment, Kajander (1) s'est proposé de déterminer comment variait la vitesse de réaction du *magnésium* avec les acides, suivant la nature de ceux-ci et les circonstances extérieures.

Les résultats de ses recherches, qui se rapprochent beaucoup des nôtres, peuvent être résumés comme il suit :

1° La quantité de magnésium dissoute dans un même temps serait à peu près indépendante de la nature chimique des acides employés, mais proportionnelle à leur *basicité;*

2° Elle ne serait pas proportionnelle à la concentration des acides, mais augmenterait plus vite que celle-ci;

3° Elle serait inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur du liquide;

4° Elle suivrait les variations de conductibilité électrique du milieu acide, et enfin

5° Elle augmenterait avec la température dans la même mesure que celle-ci diminue le frottement intérieur du liquide; c'est-à-dire que la température n'aurait pas une influence immédiate, mais son effet se bornerait à tempérer une action retardatrice.

Si l'on rapproche ces recherches de Kajander d'autres travaux qu'il a exécutés avec Boguski (2) sur la vitesse de dissolution du marbre dans les acides, travaux que l'un

---

(1) En extraits dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft,* t. XIV, p. 2050 et 2676; 1881.

Nous n'avons pu prendre connaissance des Mémoires originaux, parus en langue russe. Nous faisons abstraction des travaux de Huter, Gladstone, Berthelot, Min et Robbs, et d'autres encore, parce qu'ils ne se rapportent pas directement à notre étude.

(2) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft,* t. IX, p. 1442, 1599, 1646, et t. X, p. 34.

de nous a vérifiés et complétés récemment [1], il devient évident que les résultats obtenus aujourd'hui sont loin de s'accorder au point de pouvoir être exprimés par une formule simple. Ainsi, dans le cas de l'emploi du marbre, on observe une proportionnalité complète entre la vitesse de la réaction et la concentration des acides; en outre, l'influence de la température s'exprime par une équation exponentielle montrant que la vitesse est sensiblement doublée pour un accroissement de 20°.

Au surplus, nos connaissances sur la raison des variations de la vitesse de dissolution du zinc sont encore vagues et se contredisent souvent. Aussi est-il nécessaire d'étendre ces recherches à un nombre suffisant de métaux, ou d'autres corps, pour bien marquer les points qui peuvent être indépendants de l'espèce chimique des corps et de nature à entrer, par conséquent, dans une formule rationnelle. La voie ouverte par les chimistes russes mérite donc d'être parcourue à nouveau et poussée plus loin qu'on ne l'a fait aujourd'hui.

En outre, les phénomènes observés jusqu'à présent, à l'aide du zinc, et peut-être aussi à l'aide du magnésium, soulèvent une question qui n'est pas sans importance, pensons-nous, pour l'étude des actes chimiques qui se passent entre les métaux et les acides, actes dont le résultat est la formation d'un sel.

En effet, si l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc est subordonnée à l'électrolyse de l'acide, on n'est pas éloigné de penser que la raison de la dissolution du métal, c'est-à-dire de la formation du sulfate de zinc, nécessite la préparation préalable d'un oxyde de zinc qui réagirait ensuite avec l'acide pour le neutraliser. En d'autres termes, le métal zinc, tel qu'il nous est connu à l'état libre, représenterait un état allotropique rebelle à tout acte chi-

---

[1] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLVII, p. 927.

mique autre qu'une oxydation ou un phénomène analogue. Une comparaison nous permettra de rendre plus clairement notre pensée.

Le carbone libre, quelle que soit sa variété, ne peut entrer directement dans la composition d'une molécule d'un corps organique; il faut qu'il y ait été préparé, au préalable, par sa combinaison avec l'oxygène, ou quelque autre corps, qui le divise et réveille en lui des aptitudes réactionnelles éteintes dans l'état libre (1). Alors seulement il pourra, sous l'influence d'agents extérieurs tels que la lumière ou la chaleur, participer avec d'autres éléments à la formation des corps les plus compliqués. De même le zinc devrait subir aussi un travail de dépolymérisation préalable, pour être placé de nouveau dans le cercle de l'activité chimique. Ce travail serait l'œuvre de l'oxygène électrolytique dans le cas qui nous occupe, ou bien du chlore, du brome ou de l'iode électrolytique dans les solutions acides suffisamment diluées.

S'il en est vraiment ainsi, la production d'un sel, par dissolution du zinc dans un acide, pourrait ne pas avoir pour *origine* la combinaison de ses éléments, en ce sens que l'affinité du métal pour les halogènes (ou les groupes halogéniques tels que SO^4, etc.) serait moins la cause du phénomène que la décomposition préalable du métal, des hydracides, ou peut-être de l'eau elle-même, dans laquelle ceux-ci sont dissous. Alors les variations dans l'activité chimique, à mesure des progrès de la dissolution du métal, seraient comme un symptôme des variations correspondantes dans l'état électrique du système.

Enfin, pour des acides étendus au point où l'action électrolytique dominera le pouvoir chimique proprement dit, l'activité de la réaction suivra pas à pas les variations de

---

(1) *Voir* à ce sujet quelques considérations sur les états du carbone, par W. Spring (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, 3e série, t. V, p. 501).

la conductibilité du liquide acide pendant la formation du sel.

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de ces conclusions et nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui les résultats obtenus à l'aide du zinc et des quatre acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique, dans divers états de concentration et de température.

Nous le dirons dès maintenant, les résultats de nos recherches ne confirment que partiellement les conclusions de de la Rive. Nous avons trouvé nécessaire de pousser les observations pendant toute la durée de la dissolution du métal dans un poids donné d'acide et nous avons pu distinguer, ainsi, deux périodes bien différentes dans le phénomène. La première, qui embrasse la *mise en train* de la réaction (nous la nommerons *induction*), est liée aux états électriques du système; mais la seconde, qui termine l'acte chimique, est indépendante de ces états et montre des faits simples comparables à ceux observés par Kajander et par l'un de nous à l'occasion de la dissolution du marbre dans certains acides.

Nous nous proposons d'ailleurs d'étendre ces recherches à d'autres métaux et nous prions le lecteur de considérer ce mémoire comme la première partie d'un travail qui sera continué.

I.

INDICATION DE LA MÉTHODE SUIVIE DANS CETTE ÉTUDE.

Cette méthode est, en principe, celle qui a été suivie par l'un de nous pour connaître la vitesse de dissolution du marbre dans divers acides [1]. Nous la rappellerons en peu de mots.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique* (*loc. cit.*).

On prend un volume d'acide, d'un titre connu, exactement suffisant pour fournir, par l'action du zinc, un volume d'hydrogène Q sous la pression barométrique normale, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau contenue dans le gaz.

On plonge le métal, dont la surface est connue, dans l'acide et l'on reçoit l'hydrogène qui se dégage, dans une cloche divisée en parties aliquotes de Q. Nous supposerons l'une de ces parties égale à q, de manière que

$$q = \frac{Q}{20}.$$

On note ensuite, à l'aide d'un chronographe, les temps t_1, t_2, t_3, ... nécessaires à la production des volumes q; les quotients $\frac{q}{t_1}$, $\frac{q}{t_2}$, ... représenteront respectivement les vitesses v_1, v_2, ... de la réaction aux époques correspondantes.

Pour opérer à des températures différentes, on se sert d'un bain d'eau à la manière ordinaire.

De la Rive et Kajander ont opéré d'une manière essentiellement différente de la nôtre. Le premier de ces physiciens ne mesurait la vitesse de la réaction qu'au moment où elle était arrivée à son maximum. De cette façon, il ne tenait aucun compte de la marche de la vitesse avant et après le maximum. En outre, les maxima enregistrés étaient loin d'être comparables, par suite d'une cause perturbatrice qui lui avait échappé; nous aurons à revenir sur ce point. Les conclusions de ce travail devront subir quelques modifications, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Kajander, de son côté, déterminait la vitesse de la réaction des acides avec le magnésium en pesant le métal avant et après une attaque de durée donnée. Il ne cherchait pas non plus à connaître l'allure complète de la réaction.

Par notre méthode, au contraire, on peut suivre la réaction pas à pas, depuis le moment où la concentration de l'acide est au titre qu'on lui a donné, jusqu'à son épuisement complet, et examiner facilement l'influence que peut exercer, éventuellement, l'augmentation de la quantité de sel, à mesure que le métal se dissout dans l'acide. Ce point a son importance, parce que la conductibilité électrique du liquide varie continuellement, tandis que le titre de l'acide s'abaisse et que l'enrichissement en sel s'accomplit.

On exprime ensuite les résultats graphiquement, en prenant pour abscisses les quantités q et pour ordonnées les vitesses v correspondantes. Le grand avantage de ce mode de représentation est de donner géométriquemeut le dernier point de la courbe des vitesses, le plus difficile à déterminer par l'expérience, puisque celui-ci se trouve nécessairement sur l'axe des abscisses, au point $Q = 20 \times q$; il marque la fin de la réaction, car il correspond à la production complète de l'hydrogène renfermé, *en puissance*, dans la quantité d'acide employé.

II.

PRÉPARATION DU ZINC EMPLOYÉ DANS CES EXPÉRIENCES.

Nous nous sommes assurés d'abord que le zinc *distillé* et coulé dans un moule en fer poli ne fournissait pas de résultats comparables entre eux, même à égalité de surface, de température, de concentration et de nature d'acide. La résistance du métal aux acides paraît varier beaucoup avec la manière dont le zinc a été refroidi après fusion. Ceci confirme les observations de Begemann. De même, nous avons pu vérifier aussi l'exactitude de l'observation de Mahier, savoir que le martelage, ou le laminage, augmente la facilité de l'attaque de l'acide [1].

---

[1] La raison de ces faits est peut-être assez compliquée. Le recuit et le

Mais le métal obtenu par la méthode de M. Stas, en fondant le zinc avec de la litharge, métal qui renferme un peu de plomb, nous a montré une constance très satisfaisante dans ses propriétés. Nous avons préparé, en une fois, la quantité de métal nécessaire pour tous nos essais, afin d'être certains de disposer toujours de la même qualité de matière. Il est donc bien entendu que notre travail ne se rapporte pas au zinc pur, mais à un alliage; il renfermait environ 0,6 pour 100 de plomb.

Pour assurer la constance de la surface du zinc, on faisait usage de cylindres de 17^{mm} de diamètre dont la surface était enduite de cire, de manière à laisser à découvert seulement l'un des deux cercles de base. Les acides attaquent ce cercle libre assez uniformément pour que la surface se consomme en restant parallèle à elle-même, c'est-à-dire pour que son étendue ne varie pas. Cependant, si le volume d'acide employé est très grand, la régularité de l'attaque ne se maintient plus d'une manière satisfaisante. Cette circonstance nous a obligés à faire usage d'une quantité d'acide ne pouvant pas débiter plus de 500^{cc} ou de 1000^{cc} en une opération.

III.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX DES OBSERVATIONS.

Période d'induction.

Ces conditions étant fixées, voici, d'une manière générale, ce que l'on observe à l'aide d'un acide quelconque.

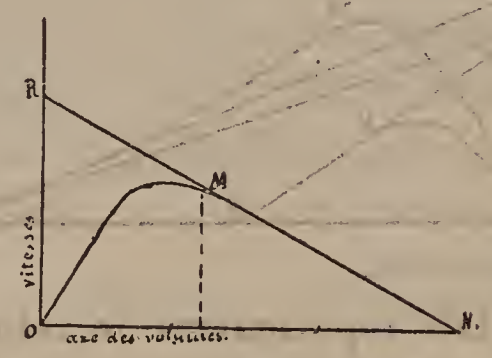
---

martelage rendent le métal plus tendre. Cette circonstance peut faciliter l'attaque. Ensuite, si le métal est hétérogène par suite du martelage, les courants thermo-électriques qui doivent se développer par échauffement inégal du métal, pendant une attaque suffisamment énergique (*voir* plus loin), peuvent agir à leur tour pour favoriser l'acte chimique.

La réaction du zinc avec l'acide n'est pas la plus rapide à l'origine, c'est-à-dire quand la concentration de l'acide est la plus forte ; elle s'établit lentement de manière à passer par un maximum. Dans le cas des températures basses et des concentrations faibles, ce maximum est atteint lorsque le titre de l'acide est tombé à peu près de moitié. Autrement il se produit plus tôt. A partir du maximum, la vitesse va diminuant *proportionnellement à la concentration*, de sorte que le diagramme de la vitesse devient une ligne droite depuis le maximum jusqu'à la fin de la réaction chimique. La *fig.* 1 montre l'allure du phénomène.

La partie de la courbe comprise depuis le point O jusqu'au point M de raccordement à la droite MN exprime la

Fig. 1.



durée nécessaire à la *mise en train de la réaction ;* nous l'appellerons l'*induction,* pour plus de facilité. La droite MN passe exactement par le point marquant sur l'axe des abscisses le débit complet du volume d'hydrogène contenu dans l'acide employé. C'est là une vérification précieuse. Si l'on prolonge la droite MN jusqu'à sa rencontre avec l'axe des vitesses, au point R, on pourra considérer la droite OR comme représentant la vitesse de la réaction à l'origine, *abstraction faite de l'induction.*

IV.

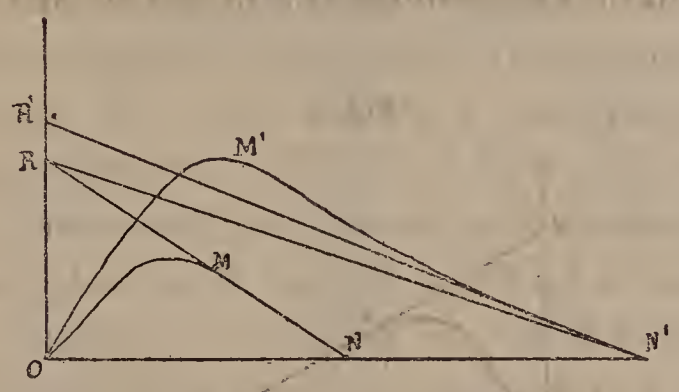
CONTRÔLE DE LA MÉTHODE.

1° *Influence du volume d'acide employé.*

Nous sommes en état maintenant d'exposer aisément le contrôle proprement dit de la méthode.

1° La surface du zinc restant la même, on s'est demandé si le volume d'acide employé, d'un même titre, exerçait une influence sur la *vitesse à l'origine*. La réponse à la question est exprimée graphiquement (*fig.* 2).

Fig. 2.



La longueur ON représentant le volume d'hydrogène que peuvent fournir, par exemple, 10^{cc} d'une solution de HCl à 15 pour 100, la longueur OR représentera la vitesse à l'origine.

Ensuite, si l'on emploie, dans une autre expérience, 20^{cc} du même acide, au lieu de 10^{cc}, ON′ représentera le volume d'hydrogène possible, et la variation de la vitesse, dans ce cas, devra nécessairement être exprimée par la droite RN′, abstraction faite de l'induction, *si un changement dans le volume d'acide employé est sans influence sur la vitesse à l'origine.*

L'expérience prouve qu'il n'en est nullement ainsi. La vitesse de la réaction a toujours été plus grande qu'on aurait pu le prévoir; elle conduit à une vitesse à l'origine OR′

et non OR, et, en outre, le maximum M′ a dépassé toujours la droite R′N′. En variant la nature de l'acide, en employant HBr au lieu de HCl, le résultat a été encore plus accentué. Voici des données numériques renseignant sur la grandeur de ces différences :

	10cc.	20cc.	Diff.
Vitesse à l'origine, pour HCl....	1,280	1,475	0,195
Id. HBr....	2,055	2,280	0,225

La raison de ce fait inattendu ne pouvait être cherchée que dans une différence de température entre le zinc et l'acide, variable avec l'emploi d'une quantité plus ou moins grande d'acide.

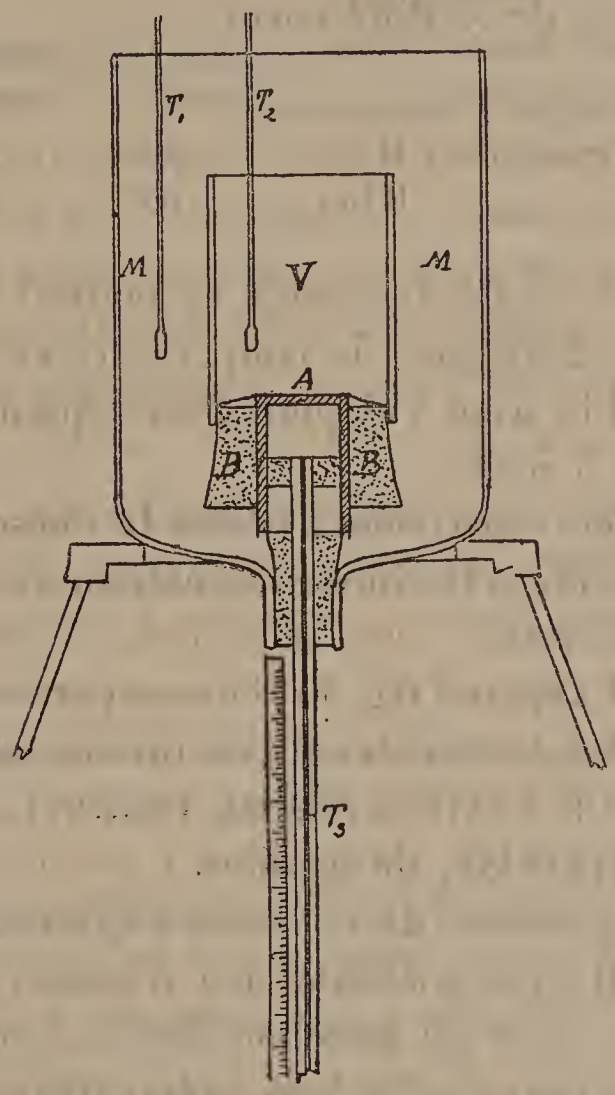
Pour vérifier expérimentalement la chose, nous nous sommes demandé si le zinc se maintenait ou non en équilibre de température avec le milieu. A cet effet, nous avons monté l'appareil *fig.* 3. Il nous représente, en principe, le cylindre de zinc devenu un thermomètre à air, très sensible, dont la boule se dissout. Pour cela, un cylindre de zinc A a été évidé, de manière à présenter une épaisseur latérale de moins de 1^{mm} et une épaisseur de fond de près de 2^{mm}. Il a été enchâssé, à l'aide de cire, dans une cavité creusée dans un bouchon BB, de sorte que la section du cylindre seule fût à découvert. On a mis le creux de ce cylindre en communication avec un tube capillaire, fixé à l'aide d'un bouchon convenablement luté à la cire à cacheter.

En introduisant dans le tube capillaire un index de mercure, l'appareil était en état de fonctionner comme un thermomètre à air. La graduation de l'appareil s'est faite par comparaison avec un autre thermomètre, en plongeant le système dans de l'eau à différentes températures.

Le bouchon BB s'engageait dans un cylindre en verre V qui recevait l'acide; enfin un manchon MM renfermait l'eau destinée à maintenir la température de l'acide aussi

constante que possible pendant toute l'opération. Deux thermomètres comparés T_1 et T_2 donnaient la température des deux compartiments.

Fig. 3.



Voici les résultats obtenus. On a opéré d'abord à une température initiale de 35°, en versant dans V 10cc d'acide à 35°. Les trois thermomètres, d'accord dans le principe, ont marqué, au bout de quelques minutes,

T_1.	T_2.	T_3.
35	37	38,0
35	37	38,1
35	37	38,3
35	37	38,3

Ainsi donc, tandis que la température du bain restait

constante à 35°, la température de l'acide s'élevait à 37°, et celle du zinc à 38° et au delà. L'accord était rompu ; le zinc s'échauffait plus que l'acide, bien que continuellement lavé par celui-ci, par suite du remous produit par le dégagement de l'hydrogène.

Par l'emploi de 20^{cc} d'acide dans les mêmes conditions, on a eu, après quelques minutes,

T_1.	T_2.	T_3.
35,0	38°	40,75
35,0	38°	41,5
35,0	38,5	41,8
34,75	39,0	42,3

c'est-à-dire que, cette fois, la température du zinc a dépassé de 7° environ celle du bain extérieur, et de 3° environ celle de l'acide.

En opérant avec un acide à un titre plus faible, ou bien en se plaçant à une température initiale plus basse que 35°, les résultats étaient moins évidents et finissaient même par ne plus être saisissables.

Bref, dans l'acte de la dissolution du zinc dans un acide, le métal et le liquide s'échauffent d'autant plus inégalement que le volume d'acide employé est plus grand, la concentration plus grande et la température générale plus élevée.

2° *Influence de la masse de zinc employée.*

Il découle nécessairement des faits précédents que, dans des conditions égales de surface utile, la vitesse de la réaction devra varier avec le poids du métal employé, car si le poids est grand, il faudra plus de chaleur pour l'échauffer d'une quantité donnée.

L'expérience confirme cette prévision d'une manière complète.

Nous avons fait un nombre considérable de déterminations de vitesses initiales de la réaction en faisant usage de zinc coulé dans des formes différentes, mais présentant la même surface. Elles ont duré plusieurs semaines avec un résultat invariable. Il serait sans utilité de reproduire ici les données numériques, mais nous dirons que des cylindres de 8^{mm} de diamètre, de surface utile totale égale à celle d'un cercle de base de 17^{mm}, se dissolvent plus vite que celui-ci, et que des sphères de même surface se dissolvent encore plus vite. Ceci est très rationnel, puisque, la sphère étant le solide de surface minimum pour un volume donné, l'échauffement pendant la réaction chimique devient le plus grand. On arrive donc à cette conclusion étrange que la forme de la surface d'un métal a une influence sensible, dans les conditions indiquées, sur la vitesse de sa réaction chimique avec un acide.

3° *Complication nouvelle. — On se sert de sphères en zinc.*

Pour tenir compte de ces faits et pour éliminer leur influence perturbatrice, il y aurait lieu de limiter l'étude de l'action des acides sur le zinc à des solutions très étendues et à des températures suffisamment basses, tout en faisant usage d'une surface métallique répondant toujours à la même définition géométrique. Nous avons cependant dû étendre nos recherches à des acides assez concentrés et à des températures assez élevées pour nous assurer si les variations des vitesses suivent celles des conductibilités électriques.

Au surplus, Kajander a opéré aussi à l'aide d'acides concentrés, et il pouvait être utile de savoir, au moins qualitativement, si les résultats qu'il a fait connaître pour le magnésium se retrouvent avec le zinc.

Mais dans le cas des températures initiales un peu éle-

vées, 55° par exemple, on se heurte à une nouvelle difficulté. La cire dont on enduit les cylindres de zinc pour restreindre la surface attaquable entre en fusion au bout de peu de temps dans le cas de l'emploi d'acide chlorhydrique à 10 ou 15 pour 100, ou d'autres acides d'un titre équivalent. Il faut renoncer à l'emploi d'une surface constante, celle-ci ne pouvant être maintenue telle qu'à l'aide de cire.

Nous nous sommes donc servis de sphères en zinc de $9^{mm},5$ de diamètre; elles avaient un poids de $3^{gr},150$ et correspondaient à un débit de 1145^{cc} de H sec à 15° et sous la pression atmosphérique normale.

4° *Diagramme de la vitesse dans le cas des sphères de zinc.*

Le problème paraît se compliquer dans ces conditions. Le diagramme de la vitesse, après la période d'induction, n'est plus une droite, comme la *fig.* 1 nous l'a montré en RN, mais une courbe. Il est facile de la calculer pour le cas où l'on emploiera un volume d'acide suffisant exactement à dissoudre la sphère.

En effet, on a, si l'on suppose que la vitesse V est proportionnelle à la surface utile S et à la concentration A de l'acide,

$$V = KSA, \tag{1}$$

où K est un coefficient de proportionnalité.

D'autre part, en désignant par U_0 le volume de la sphère à l'origine et par U le volume après un certain temps, on a la relation qui exprime la proportionnalité du volume U de la sphère à la concentration de l'acide

$$\frac{U}{U_0} = \frac{A - C}{A},$$

dans laquelle A représente la concentration de l'acide à l'origine et C la proportion de l'acide consommé au moment correspondant à la surface U. Il est évident, en effet, que le volume de la sphère diminue proportionnellement à la concentration, puisque, quand la concentration est devenue nulle, le métal est aussi complètement dissous.

Or, par suite des propriétés des lignes homologues, on a

$$\frac{U}{U_0} = \frac{r^3}{r_0^3},$$

$$\frac{r^2}{r_0^2} = \frac{S}{S_0}, \qquad \frac{S^3}{S_0^3} = \frac{U^2}{U_0^2},$$

$$S = S_0 \left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{2}{3}} = S_0 \left(\frac{A - C}{A}\right)^{\frac{2}{3}}$$

et enfin l'équation

$$(2) \qquad V = KS_0 (A - C)^{\frac{2}{3}} A^{\frac{1}{3}},$$

qui résout la question, puisqu'elle établit une relation entre la vitesse V et la partie C de l'acide consommé.

Pour l'origine, $C = 0$, donc $V_0 = S_0 AK$, qui revient à (1); pour la fin, $C = A$ et $V = 0$; ce qui doit être.

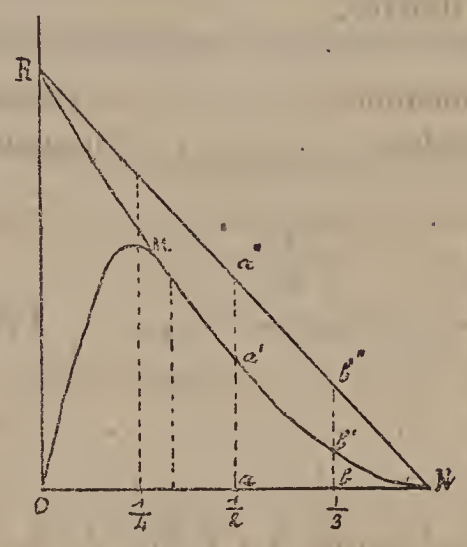
L'équation (2) ne peut servir à construire la courbe des vitesses que si K est connu.

On pourrait éliminer K entre (1) et (2), mais on arriverait à une expression donnant V en fonction de la vitesse à l'origine V_0. Celle-ci est inconnue. Cependant on peut tourner la difficulté à l'aide d'une construction graphique.

En effet, si l'on suppose la vitesse V_0 connue pour une concentration A fournissant le volume d'hydrogène exprimé par ON (*fig.* 4), on posera $V_0 = OR$ et l'on construira la courbe RMSN par application de l'équation (3). Cette courbe remplacerait la droite RN correspondant au cas où la surface du métal demeurerait constante.

Or, en réalité, par suite de l'induction, on n'observera pas l'arc RM, mais bien l'arc OM, de manière que OM, au lieu de se raccorder à une droite comme c'était le cas

Fig. 4.



dans la *fig.* 1, se raccorde maintenant à la courbe RMSN.

Ceci posé, on peut, au rebours, passer d'un point de la courbe au point correspondant de la droite RN par la remarque suivante :

Puisque les surfaces de deux sphères sont entre elles comme les carrés des rayons et leurs volumes comme les cubes des mêmes rayons, on a, si

$$\tfrac{4}{3}\pi r_1^3 = V$$

donne le volume de la sphère à l'origine,

$$\tfrac{4}{3}\pi r_x^3 = \frac{V}{n}$$

pour le volume après une époque x; donc

$$r_n = r_1 \sqrt[3]{\frac{1}{n}},$$

d'où, évidemment,

$$S_1 = S_n (\sqrt[3]{n})^2.$$

Numériquement, ceci fournit, pour les points correspondant au quart, à la moitié et aux trois quarts de la consommation de l'acide, les coefficients par lesquels il faut multiplier les ordonnées de la courbe pour avoir les ordonnées de la droite.

Consommation de l'acide.	Coefficient de réduction.
$\frac{1}{4}$	1,212
$\frac{1}{2}$	1,587
$\frac{3}{4}$	2,519

Exemple : l'ordonnée aa' (*fig.* 4) de la courbe donnée pour l'observation, multipliée par 1,587, donnera aa''; de même bb', multipliée par 2,519, donnera bb''; les points a'', b'' et N devront être en ligne droite. Cette droite, prolongée, coupera l'axe des vitesses en un point R, et OR sera la *vitesse à l'origine.*

5° *Réaction du zinc sur une solution bouillante de chlorure de zinc.*

Avant de passer à la relation des résultats de nos recherches, il nous reste encore à toucher un point.

Berzelius a fait connaître que le zinc réagissait avec une solution de chlorure de zinc à l'ébullition pour donner de l'oxychlorure de zinc avec mise en liberté d'hydrogène. Il importait de savoir si, dans les conditions de nos expériences, il y avait à compter avec ce fait. Il est clair que, dans l'affirmative, notre méthode eût été vicieuse, puisque le volume d'hydrogène dégagé aurait pu avoir pour origine non seulement l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique (ou sur un autre acide), mais encore l'action du zinc sur l'eau et le chlorure de zinc.

Nous avons traité un volume d'acide chlorhydrique à 60°, au titre de 15 pour 100, par du zinc en excès jusqu'à épuisement de celui-ci. Il n'y a pas eu de différence sensible entre la quantité d'hydrogène dégagé (455,597) ramenée à l'état sec, et sous la pression normale, et la quantité d'hydrogène disponible dans l'acide employé (455,687). Ces deux nombres peuvent être considérés comme identiques, en pratique, et nous pensons pouvoir conclure de ce qui précède que la méthode suivie dans ce travail est exacte. Toutefois, nous tenons à faire remarquer de nouveau, comme conséquence de ce qui précède, que l'on ne retrouvera absolument nos résultats que si l'on opère avec des sphères de zinc *de même dimension et de même composition,* en un mot, si l'on se place exactement dans les conditions où nous avons opéré. Au point de vue *absolu,* les mesures que nous avons faites sont donc sujettes à certaines réserves ; mais, au point de vue *relatif,* elles nous paraissent présenter quelque utilité scientifique. C'est cette considération surtout qui nous engage à les faire connaître.

V.

TABLEAUX DES RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Dans une première série de déterminations, nous avons mesuré la vitesse de réaction du zinc, dans les conditions indiquées, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, aux titres respectifs de

HCl pour 100.	HBr pour 100.	HI pour 100.	Volume d'acide employé.
			cc
5.....	11,1	17,5	70,75
10.....	22,2	35,0	35,36
15.....	33,3	52,5	23,6

Ces titres étaient calculés de manière que les solutions

renfermassent, dans chacun des trois cas, le même nombre de molécules d'acide.

Les températures *initiales* des réactions ont été 15°, 35° et 55° : elles comprenaient donc des intervalles égaux de 20°.

Pour chaque acide d'un titre déterminé, et pour chaque température, on a fait un nombre considérable de mesures de manière à éliminer, par une moyenne suffisamment générale, des perturbations dont l'origine nous est restée inconnue.

Nous pensons inutile de reproduire chaque détermination individuellement; nous nous bornerons à la relation des résultats définitifs moyens, pour ne pas donner à cet article un développement excessif. Nous mentionnerons cependant que les quelques pages qui suivent ont demandé un travail de plus d'une année.

Dans tous les Tableaux, la colonne marquée D contient le temps, exprimé en secondes, qui s'est écoulé depuis le moment de l'immersion du zinc dans l'acide jusqu'au dégagement du volume d'hydrogène indiqué dans la première colonne H en centimètres cubes.

La colonne *d* indique le temps nécessaire au débit de 50^{cc} successifs d'hydrogène.

La colonne V donne la vitesse de la réaction, c'est-à-dire le quotient $\frac{d}{50} = V$. Cette valeur doit encore être divisée par la surface *utile* correspondante du métal, si l'on veut connaître la vitesse pour l'*unité de surface*. Le calcul est indiqué plus loin pour la *vitesse à l'origine*.

Température = 15°.

	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	714	714	0,070	301	301	0,166	106	106	0,470
100.....	1152	438	0,114	455	154	0,324	151	45	1,111
150.....	1478	326	0,153	561	106	0,471	192	41	1,210
200.....	1755	277	0,180	649	88	0,568	233	41	1,210
250.....	2005	250	0,200	731	82	0,610	276	43	1,160
300.....	2249	244	0,205	813	82	0,610	323	47	1,062
350.....	2487	238	0,210	899	86	0,581	377	54	0,921
400.....	2731	244	0,205	995	96	0,520	440	63	0,783
450.....	2983	252	0,198	1106	111	0,450	514	74	0,670
500.....	3253	270	0,185	1239	133	0,375	602	88	0,565
550.....	3556	303	0,165	1392	153	0,325	705	103	0,486
600.....	3908	352	0,142	1573	181	0,275	826	121	0,412
650.....	4331	423	0,118	1788	215	0,232	968	142	0,352
700.....	4831	500	0,100	2044	256	0,195	1140	172	0,291
750.....	5441	610	0,082	2356	312	0,160	1344	204	0,245
800.....	6234	793	0,063	2746	390	0,128	1604	260	0,192
850.....	7234	1000	0,050	3283	537	0,093	1949	345	0,145
900.....	8796	1562	0,032	4018	735	0,068	2439	490	0,102
950.....	11296	2500	0,020	5082	1064	0,047	3153	714	0,070
1000.....	15462	4166	0,012	6748	1666	0,030	4289	1136	0,044
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	462	462	0,108	96	96	0,520	44	44	1,132
100.....	705	243	0,205	148	52	0,960	64	20	2,500
150.....	892	187	0,267	194	46	1,086	86	22	2,212
200.....	1058	166	0,300	239	45	1,100	112	26	1,940
250.....	1214	156	0,320	286	47	1,055	141	29	1,725

Température = 35° (suite).

	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
300.....	1371	157	0,318	338	52	0,960	174	33	1,518
350.....	1532	161	0,310	395	57	0,865	211	37	1,328
400.....	1700	168	0,298	460	65	0,760	255	44	1,132
450.....	1878	178	0,280	534	74	0,670	305	50	1,000
500.....	2070	192	0,260	620	86	0,582	362	57	0,872
550.....	2282	212	0,235	720	100	0,500	428	66	0,750
600.....	2525	243	0,205	835	115	0,432	505	77	0,642
650.....	2815	290	0,172	973	138	0,362	597	92	0,543
700.....	3172	357	0,140	1139	166	0,300	708	111	0,449
750.....	3606	434	0,115	1344	205	0,243	845	137	0,365
800.....	4132	526	0,095	1594	250	0,200	1011	166	0,300
850.....	4826	694	0,072	1912	318	0,157	1230	219	0,228
900.....	5718	892	0,056	2328	416	0,120	1505	277	0,180
950.....	6937	1219	0,041	2902	574	0,087	1889	384	0,130
1000.....	8499	1562	0,032	3735	833	0,060	2457	568	0,088
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

	HCl à 5 pour 100.			HCl à 10 pour 100.			HCl à 15 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	178	178	0,280	34	34	1,453	24	24	2,083
100.....	276	98	0,510	60	26	1,923	35	11	4,545
150.....	346	70	0,714	85	25	1,975	45	10	5,000
200.....	408	62	0,810	113	28	1,794	58	13	3,846
250.....	470	62	0,800	144	31	1,615	73	15	3,333
300.....	538	68	0,734	178	34	1,464	90	17	2,857
350.....	614	76	0,660	216	38	1,320	111	21	2,389
400.....	699	85	0,587	258	42	1,175	136	25	2,000
450.....	793	94	0,530	305	47	1,055	165	29	1,712
500.....	899	106	0,470	358	53	0,943	200	35	1,428
550.....	1022	123	0,407	419	61	0,820	241	41	1,228
600.....	1164	142	0,351	491	72	0,690	289	48	1,041

Température = 55° (suite).

	HBr à 5 pour 100.			HBr à 10 pour 100.			HBr à 15 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
650.....	1332	168	0,298	577	86	0,581	347	58	0,860
700.....	1539	207	0,241	682	105	0,475	417	70	0,714
750.....	1791	252	0,198	809	127	0,394	503	86	0,582
800.....	2105	314	0,158	970	161	0,310	610	107	0,469
850.....	2505	400	0,125	1178	208	0,240	747	137	0,365
900.....	3031	526	0,095	1448	270	0,185	928	181	0,275
950.....	3777	746	0,067	1832	384	0,130	1183	255	0,196
1000.....	5093	1316	0,038	2457	625	0,080	1593	410	0,122
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 15°.

	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	410	410	0,121	124	124	0,403	45	45	1,100
100.....	590	180	0,277	169	45	1,100	60	15	3,333
150.....	722	132	0,378	195	26	1,923	71	11	4,812
200.....	843	121	0,414	217	22	2,272	81	10	5,000
250.....	960	117	0,427	239	22	2,272	93	12	4,411
300.....	1080	120	0,416	262	23	2,120	106	13	3,846
350.....	1208	128	0,390	288	26	1,923	121	15	3,333
400.....	1347	139	0,360	319	31	1,613	139	18	2,777
450.....	1498	151	0,331	357	38	1,316	161	22	2,270
500.....	1662	164	0,305	401	44	1,136	186	25	2,000
550.....	1844	182	0,274	455	54	0,926	214	28	1,785
600.....	2050	206	0,242	522	67	0,746	249	35	1,429
650.....	2278	228	0,219	609	87	0,571	293	44	1,136
700.....	2540	262	0,190	724	115	0,434	351	58	0,862
750.....	2838	298	0,167	875	151	0,331	428	77	0,649
800.....	3190	352	0,142	1079	204	0,245	541	113	0,442
850.....	3628	438	0,114	1361	282	0,177	704	63	0,305
900.....	4160	532	0,094	1745	384	0,130	950	246	0,203

Température = 15° (Suite).

	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
950.....	4854	694	0,072	2288	543	0,092	1350	400	0,125
1000.....	5965	1111	0,045	3094	806	0,062	2008	658	0,076
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	230	230	0,210	48	48	1,041	12	12	4,11
100.....	322	92	0,540	64	16	3,125	16	4	12,50
150.....	375	53	0,942	76	12	4,167	21	5	9,70
200.....	418	43	1,162	87	11	4,545	27	6	8,30
250.....	455	37	1,353	99	12	4,167	34	7	7,25
300.....	492	37	1,353	113	14	3,650	42	8	6,45
350.....	535	43	1,165	129	16	3,200	51	9	5,55
400.....	583	48	1,043	147	18	2,720	62	11	4,82
450.....	649	66	0,750	168	21	2,340	74	12	4,05
500.....	715	66	0,750	194	26	1,940	89	15	3,37
550.....	790	75	0,665	225	31	1,580	107	18	2,75
600.....	878	88	0,565	265	40	1,255	129	22	2,20
650.....	985	107	0,465	316	51	0,975	158	29	1,72
700.....	1120	135	0,370	381	65	0,766	195	37	1,35
750.....	1286	166	0,300	464	83	0,600	244	49	1,02
800.....	1513	227	0,220	576	112	0,445	313	69	0,72
850.....	1816	303	0,165	723	147	0,340	413	100	0,50
900.....	2236	420	0,119	929	206	0,242	549	136	0,36
950.....	2886	650	0,077	1232	303	0,165	749	200	0,25
1000.....	3998	1112	0,045	1732	500	0,100	1071	322	0,15
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

	HBr à 11,1 pour 100.			HBr à 22,2 pour 100.			HBr à 33,3 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	173	173	0,581	32	32	3,57	»	»	»
100.....	205	32	1,560	41	9	5,62	16	16	6,25
150.....	227	22	2,272	49	8	6,20	»	»	»
200.....	249	22	2,272	58	9	5,65	22	6	16,66
250.....	273	24	2,100	68	10	5,00	»	»	»
300.....	299	26	1,923	79	11	4,54	33	11	9,09
350.....	327	28	1,762	91	12	4,15	»	»	»
400.....	358	31	1,600	105	14	3,57	48	15	6,40
450.....	393	35	1,408	121	16	3,12	57	9	5,45
500.....	433	40	1,245	139	18	2,67	68	11	4,54
550.....	481	48	1,045	161	22	2,26	81	13	3,76
600.....	537	56	0,890	187	26	1,89	97	16	3,10
650.....	605	68	0,730	219	32	1,53	118	21	2,39
700.....	688	83	0,600	262	43	1,15	146	28	1,77
750.....	801	113	0,440	318	56	0,89	183	37	1,35
800.....	951	150	0,332	394	76	0,66	238	51	0,98
850.....	1155	204	0,245	499	105	0,47	304	70	0,71
900.....	1449	294	0,170	644	145	0,33	395	91	0,50
950.....	1925	476	0,105	856	212	0,23	538	143	0,35
1000.....	2591	666	0,075	1178	322	0,15	751	213	0,23
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 15°.

	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	1000	1000	0,050	322	322	0,155	272	272	0,185
100.....	1555	555	0,090	510	188	0,265	353	81	0,615
150.....	1965	410	0,122	646	136	0,368	400	47	1,065
200.....	2308	343	0,145	756	110	0,454	442	42	1,185
250.....	2611	303	0,165	852	96	0,518	485	43	1,140
300.....	2901	290	0,172	945	93	0,534	532	47	1,050
350.....	3181	280	0,178	1042	97	0,515	584	52	0,945

Température = 15° (Suite).

	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
400.....	3475	294	0,170	1148	106	0,470	644	60	0,830
450.....	3793	318	0,157	1269	121	0,412	713	69	0,725
500.....	4145	352	0,142	1409	140	0,355	794	81	0,615
550.....	4529	384	0,130	1570	161	0,310	891	97	0,515
600.....	4966	437	0,114	1758	188	0,265	1010	119	0,420
650.....	5466	500	0,100	1980	222	0,225	1157	147	0,340
700.....	6040	574	0,087	2240	260	0,192	1339	182	0,275
750.....	6734	694	0,072	2564	324	0,154	1571	232	0,215
800.....	7596	862	0,058	2973	409	0,122	1856	285	0,175
850.....	8786	1190	0,042	3516	543	0,092	2213	357	0,140
900.....	10037	1851	0,027	4273	757	0,066	2713	500	0,100
950.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1000.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 35°.

	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	806	806	0,062	434	434	0,115	165	165	0,302
100.....	1229	423	0,118	666	232	0,215	202	37	1,355
150.....	1549	320	0,156	841	175	0,285	224	22	2,275
200.....	1819	270	0,185	986	145	0,345	244	20	2,500
250.....	2066	247	0,202	1111	125	0,400	264	20	2,500
300.....	2301	235	0,212	1222	111	0,450	287	23	2,160
350.....	2528	227	0,220	1325	103	0,486	313	26	1,920
400.....	2753	225	0,222	1425	100	0,500	344	31	1,612
450.....	2982	229	0,218	1521	96	0,520	380	36	1,380
500.....	3220	238	0,210	1621	100	0,500	426	46	1,090
550.....	3470	250	0,200	1725	104	0,480	482	56	0,890
600.....	3740	270	0,185	1838	113	0,440	551	69	0,720
650.....	4025	285	0,175	1975	137	0,365	637	86	0,575
700.....	4347	322	0,155	2138	163	0,305	747	110	0,454
750.....	4717	370	0,135	2334	196	0,235	880	133	0,375

Température = 35° (Suite).

	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.
800.....	5180	463	0,108	2577	243	0,205	1041	161	0,310
850.....	5761	581	0,086	2889	312	0,160	1249	208	0,240
900.....	6542	781	0,064	3320	431	0,116	1519	270	0,185
950.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1000.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

Température = 55°.

	HI à 17,5 pour 100.			HI à 35,0 pour 100.			HI à 52,5 pour 100.		
H.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V.	D.	*d.*	V
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50.....	1666	1666	0,030	274	274	0,182	20	20	2,500
100.....	2459	793	0,063	414	140	0,357	35	15	3,333
150.....	2905	446	0,112	508	94	0,532	46	11	4,545
200.....	3213	308	0,162	582	74	0,675	58	12	4,166
250.....	3445	232	0,215	639	57	0,877	72	14	3,571
300.....	3637	192	0,260	688	49	1,020	88	11	3,090
350.....	3812	175	0,286	734	46	1,087	107	19	2,575
400.....	3975	163	0,305	779	45	1,111	130	21	2,185
450.....	4137	162	0,308	826	47	1,050	157	27	1,851
500.....	4300	163	0,305	877	51	0,965	189	32	1,562
550.....	4469	169	0,295	936	59	0,835	228	39	1,280
600.....	4650	181	0,275	1007	71	0,706	273	45	1,090
650.....	4848	198	0,252	1091	84	0,590	328	55	0,903
700.....	5071	223	0,224	1192	101	0,495	395	67	0,742
750.....	5321	250	0,200	1320	128	0,388	476	81	0,616
800.....	5624	303	0,165	1474	154	0,324	577	101	0,491
850.....	6008	384	0,130	1678	204	0,245	607	130	0,385
900.....	6534	526	0,095	1938	260	0,192	877	170	0,294
950.....	7269	735	0,068	2308	370	0,135	1109	232	0,215
1000.....	»	»	»	2965	657	0,076	1466	357	0,140
1050.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1100.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1145.....	Fin de la réaction.								

VI.

EXAMEN DES RÉSULTATS.

Pour plus de facilité, nous procéderons d'abord à l'examen des résultats obtenus à l'aide de chacun des trois acides pris isolément, puis nous passerons à leur comparaison.

1° *Acide chlorhydrique* (*Courbe directrice*).

Traçons, d'après les conventions établies plus haut, les courbes montrant comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration et la température. On aura, pour chaque température, les trois courbes I, II, III des *fig.* 5, 6 et 7.

Si l'on comparait immédiatement ces courbes entre elles, on s'assurerait sans peine qu'elles ne permettent pas d'arriver à une conclusion simple. A égalité de température, il ne paraît pas y avoir de relation entre la *durée* totale de la dissolution de la sphère de zinc et la concentration de l'acide. En effet, les trois concentrations sont entre elles comme 1 : 2 : 3, tandis que les durées D de la réaction, jusqu'à mise en liberté de 1000^{cc} d'hydrogène, sont entre elles comme :

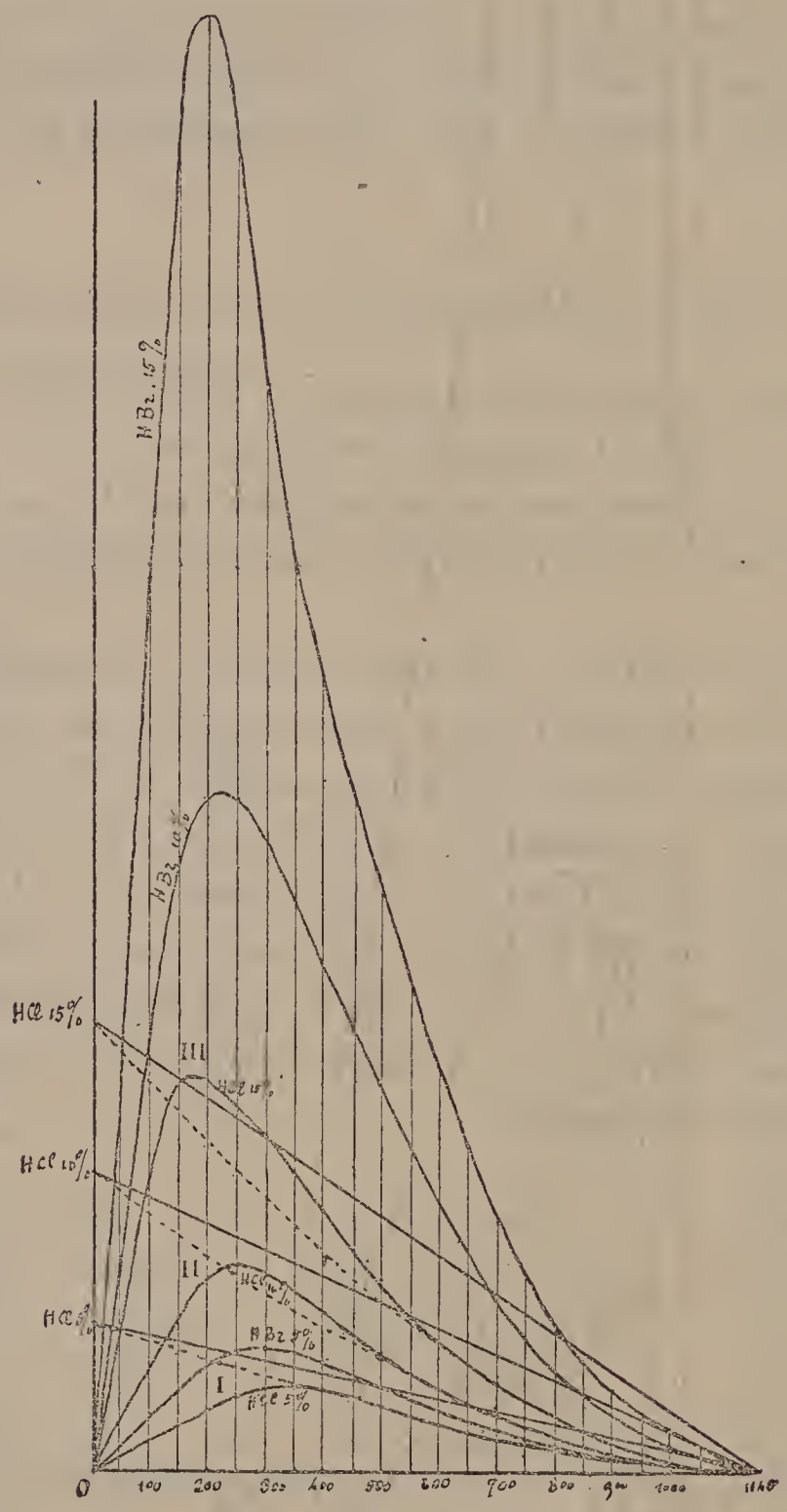
Températures.	Rapports de D.	Ou bien
15.....	15462 : 6748 : 4289	3,605 : 1,563 : 1
35.....	8499 : 3735 : 2457	3,459 : 1,520 : 1
55.....	5093 : 2457 : 1593	3,197 : 1,542 : 1

c'est-à-dire qu'elles ne sont pas proportionnelles à la concentration.

Mais, dans cette manière de calculer, on embrasse deux époques bien différentes dans le phénomène chimique : la première, pendant laquelle la vitesse va aug-

mentant, malgré l'abaissement du titre de l'acide, et la seconde pendant laquelle la vitesse diminue alors que le

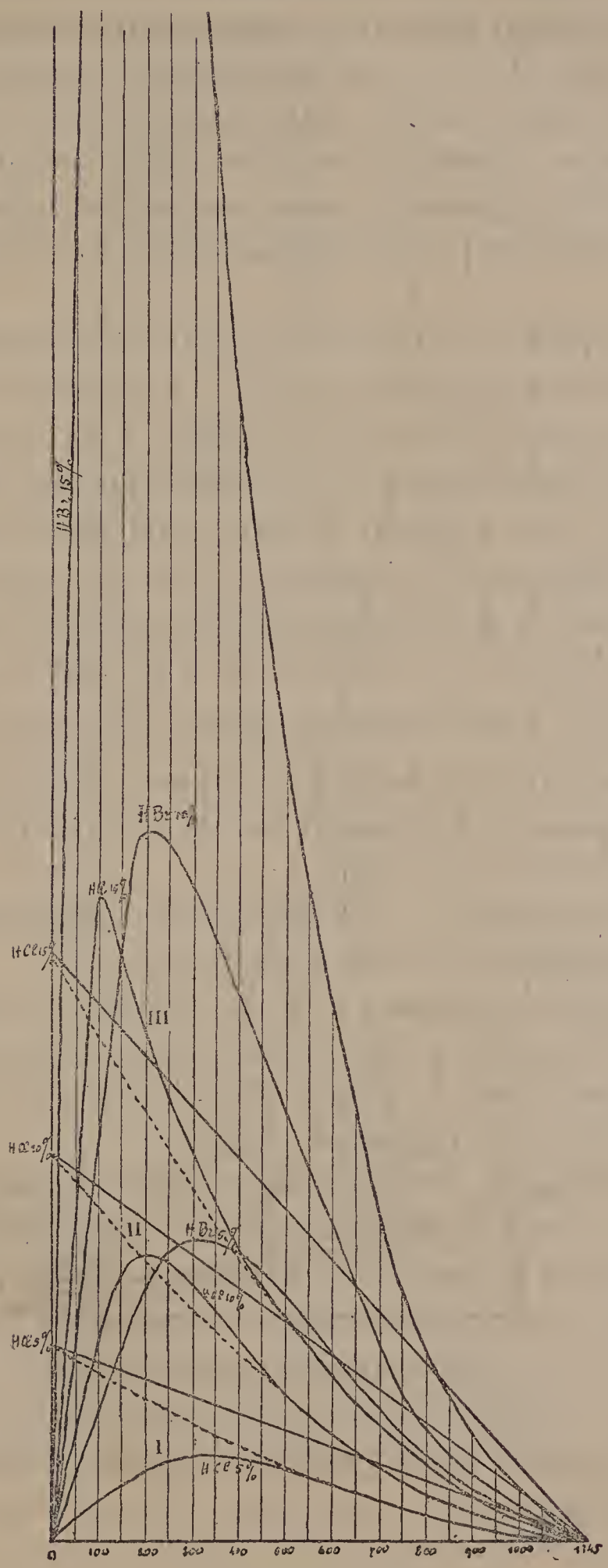
Fig. 5.



Température : 15°.

titre diminue aussi. Nous avons nommé la première l'*époque d'induction*. Elle ne paraît pas, d'après l'exa-

Fig. 6.



Température : 35°.

men des courbes, en relation simple avec la concentration et elle fait, dès lors, sentir son influence sur le résultat final. Il est très facile de s'assurer graphiquement si, pour chaque courbe, l'arc correspondant à la seconde époque répond à la variation de la vitesse telle que celle-ci doit se produire, *avec une sphère,* dans le cas où elle diminuerait proportionnellement à la concentration.

On se rappelle (*voir* plus haut) qu'il suffit de multiplier les ordonnées de la courbe par $(\sqrt[3]{n})^2$ (n marquant le degré de consommation du titre de l'acide) et de s'assurer si la nouvelle ligne obtenue de cette façon *est une droite.*

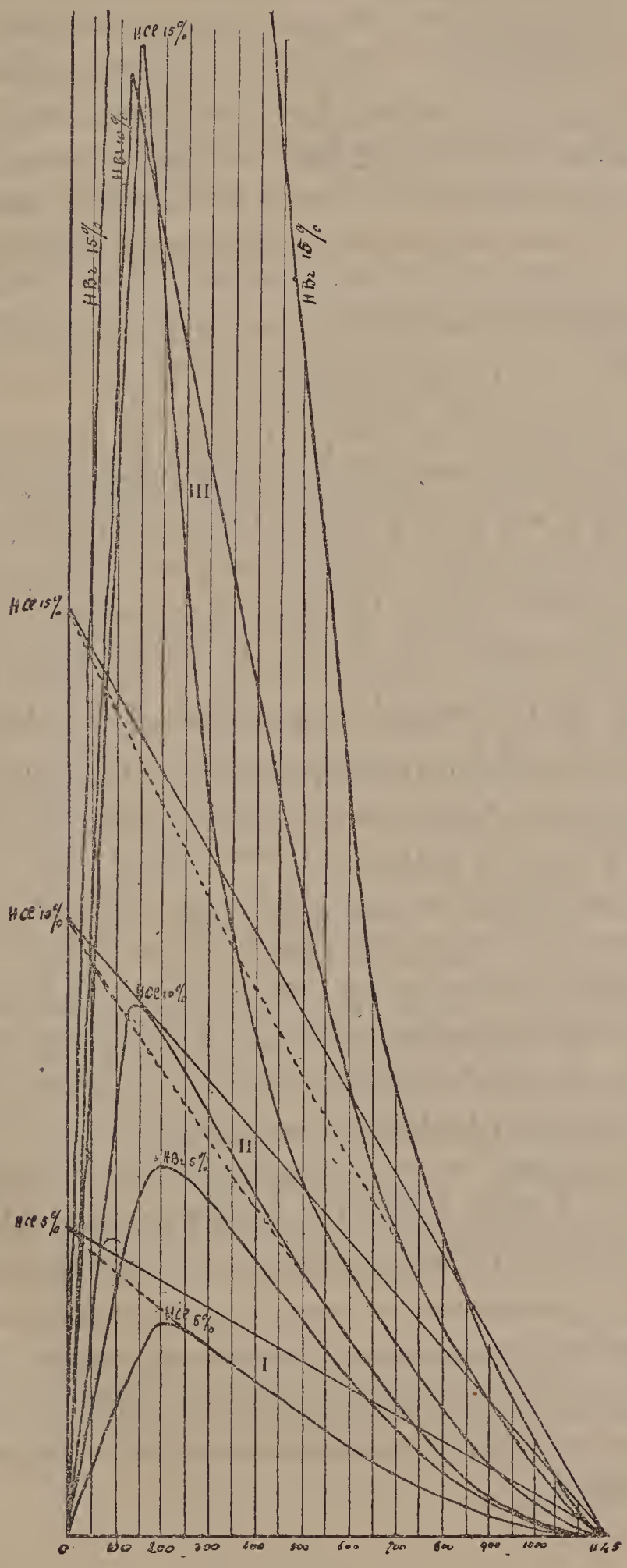
En fait, il est superflu de faire cette opération pour chaque ordonnée de la courbe; on peut se borner à l'effectuer pour les deux ordonnées correspondant, l'une à la mise en liberté de la moitié de l'hydrogène possible $\left(\text{soit } \frac{1145^{cc}}{2}\right)$, l'autre au $\frac{3}{4}$ de ce volume $(\frac{3}{4} \times 1145^{cc})$, et de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point 1145^{cc}, qui marque la fin de la réaction.

On constate qu'il en est effectivement ainsi pour chacune des courbes de l'acide chlorhydrique.

On est donc autorisé à conclure que si, à la vérité, la vitesse de la réaction n'est pas, au début, proportionnelle à la concentration de l'acide, elle finit par s'établir telle quand la période d'induction est passée.

En prolongeant les droites ainsi définies jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées à l'origine, elles intercepteront, sur cet axe, des longueurs que nous pourrons considérer comme représentant les *vitesses à l'origine,* c'est-à-dire les vitesses que l'on constaterait si l'on soumettait à la dissolution une surface constante de zinc égale à la surface de la sphère, *abstraction faite* de l'époque de l'induction.

Fig. 7.



Température : 55.

Voici le relevé de ces *vitesses à l'origine* (¹) :

Concentration de l'acide.	15° V.	35° V.	55° V.
5 pour 100.....	0,472	0,755	1,210
10 pour 100.....	0,936	1,527	2,420
15 pour 100.....	1,440	2,280	3,600

Elles sont donc entre elles, pour une même température, d'une manière très satisfaisante, comme les concentrations de l'acide.

Une remarque curieuse est la suivante :

En général (voir *fig.* 5, 6 et 7), les droites laissent les courbes des vitesses en dessous d'elles; mais pour la concentration de 15 pour 100 le contraire s'observe, et d'une manière d'autant plus accentuée que la température est plus élevée. La raison de cette particularité est facile à trouver. Les droites que nous avons en vue exprimeraient comment varie la vitesse, non seulement dans le cas où la surface du métal demeurerait constante, mais encore dans le cas où la température ne changerait pas pendant toute la durée de l'acte chimique. Or nous avons vu, dans les recherches préliminaires, que la température du zinc pouvait dépasser la température du milieu dans lequel le métal se trouve, lorsque la réaction chimique est trop vive au début; la vitesse de dégagement de l'hydrogène augmente donc dans la même mesure et la courbe dépasse la droite. Plus exactement, si, au lieu de rapporter le phénomène à la droite en question, on le rapporte à la courbe que l'on peut tracer d'après l'équation établie plus haut (puisque l'on connaît maintenant la vitesse à l'origine), on aura un

(¹) Ces valeurs de V doivent être divisées par 226,8 (surface de la sphère à l'origine), si l'on veut connaître la vitesse par millimètre carré.

Dans le cas de l'emploi du cylindre en zinc, de 17^{mm} de diamètre, on a des valeurs plus petites de 3 pour 100 environ (*voir* plus haut pour la raison de ce fait).

critérium pour reconnaître si la température du zinc dépasse celle du milieu, car alors la courbe observée dépassera la courbe calculée.

Nous dirons que la courbe calculée est la courbe *directrice*. Elle a été tracée en pointillé, pour chaque dissolution, sur les *fig.* 5, 6 et 7.

Les résultats sont évidents.

2° *Acide chlorhydrique (Influence de la conductibilité électrique).*

Nous avons préparé des solutions de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique de plus en plus riches en sel et de moins en moins riches en acide, en partant de volumes mesurés d'acide à 10 pour 100 et en y dissolvant du zinc jusqu'à ce que le volume d'hydrogène dégagé correspondît aux divers points marqués sur l'axe des abscisses de nos courbes d'après les conventions établies plus haut.

Ainsi, quand on se sert de $353^{cc},6$ de HCl à 10 pour 100, capable de débiter, en tout, $11\,450^{cc}$ d'hydrogène sec à 15° et sous 760^{mm}, il faudra laisser dégager 500^{cc} de H pour avoir la solution correspondant à la première abscisse de nos courbes; un deuxième volume d'acide de $353^{cc},6$ correspondra au deuxième point des courbes quand il aura fourni 1000^{cc} d'hydrogène, et ainsi de suite.

Il est clair qu'en opérant de cette façon on réalisait le mieux les conditions qui se produisaient pendant les actes chimiques de dissolution de zinc dans nos expériences.

Pour la détermination des conductibilités, nous avons fait usage de la méthode des courants alternatifs produits par un appareil à traîneau de du Bois-Reymond. La résistance au courant étant la plus faible pour l'acide pur, nous avons rapporté les résistances des solutions successives à celle-là, d'autant plus qu'il importait, pour notre travail, non pas tant de connaître les résistances ou les

conductibilités absolues des liquides, mais bien leur variation à mesure qu'ils s'enrichissaient de chlorure de zinc. Il est bien entendu que la précision de ces nombres est en relation avec la méthode qui les a fournis et sujette, peut-être, à quelque amélioration.

On constate que la résistance des acides est loin d'être constante à mesure que ceux-ci deviennent des solutions de chlorure de zinc; elle va en augmentant assez rapidement pour être doublée quand on a affaire à un liquide qui, sur un volume initial de 353^{cc},6 de HCl, a fourni 670^{cc} d'hydrogène. Voici, au surplus, les résultats des mesures pour la température de 18° :

Hydrogène fourni.	Résistance électrique.
cc	
0	1
100	1,10
200	1,20
300	1,31
400	1,45
500	1,61
600	1,82
700	2,09
800	2,53

Il résulte de là que, si, peut-être, la conductibilité électrique a une influence sur la vitesse de la réaction pendant l'époque de l'induction, elle n'a pas d'influence sensible pendant la seconde époque.

Nous avons vu que la vitesse de la réaction des acides n'est pas en relation simple ou évidente avec la conductibilité électrique après l'époque de l'induction. Il est donc utile, en présence surtout des affirmations de de la Rive, d'examiner si une telle relation n'existe pas pendant le temps de l'induction.

Pour cela, nous avons mesuré comment variait la vitesse de réaction du zinc avec de l'acide chlorhydrique

à 15 pour 100 et à la température constante de 35°, lorsque l'on dépose, par voie de précipitation chimique, sur le métal un léger enduit de platine, de plomb, de cuivre ou d'or.

Il nous a paru, en effet, que si l'*induction* était due à un acte d'électrolyse, la vitesse de la réaction devait varier d'un cas à l'autre, durant l'époque de l'induction, dans l'ordre des variations de la force électromotrice des couples de métaux employés (1).

Nous avons fait usage du zinc en cylindre, à surface constante, et d'un volume d'acide capable de fournir 500cc d'hydrogène.

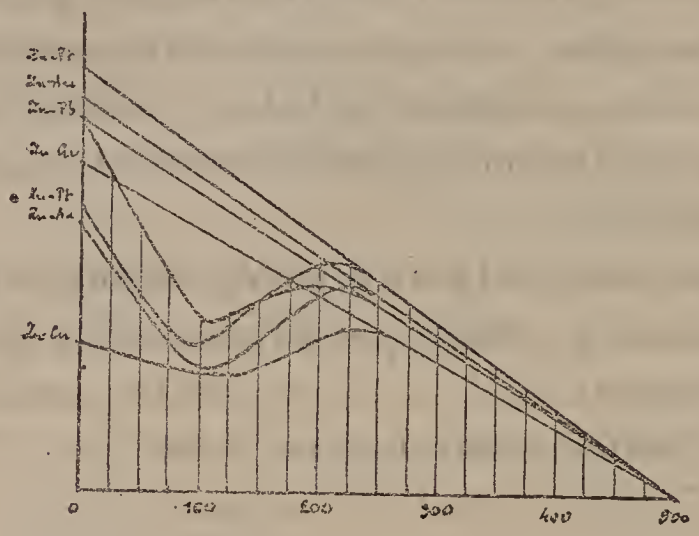
Voici les résultats numériques obtenus :

Hydrogène dégagé.	Vitesse			
	Zn platiné.	Zn doré.	Zn cuivré.	Zn plombé.
0.....	»	»	»	»
25.....	0,650	0,595	0,595	0,925
50.....	0,490	0,471	0,396	0,757
75.....	0,446	0,403	0,382	0,625
100.....	0,454	0,367	0,373	0,510
125.....	0,490	0,367	0,367	0,543
150.....	0,532	0,410	0,378	0,572
175.....	0,595	0,475	0,423	0,641
200.....	0,675	0,555	0,480	0,637
225.....	0,710	0,625	0,532	0,641
250.....	0,637	0,641	0,520	0,581
275.....	0,575	0,575	0,480	0,510
300.....	0,510	0,510	0,423	0,446
325.....	0,445	0,438	0,382	0,384
350.....	0,382	0,382	0,312	0,342
375.....	0,315	0,315	0,260	0,297
400.....	0,250	0,255	0,213	0,255
425.....	0,188	0,201	»	0,208
450.....	0,125	»	»	»
475.....	»	»	»	»
500.....	Fin de la réaction.			

(1) *N. B.* — Peut-être se passe-t-il ici une action thermo-électrique dans le cas d'une inégalité de température entre le métal et le bain acide, ou bien entre les diverses régions du métal lui-même.

La *fig.* 8 traduit les résultats graphiquement. Le diagramme de l'époque d'induction est complètement modifié. La vitesse débute par une grande valeur, puis elle va di-

Fig. 8.



minuant, passe par un minimum et se relève pour se raccorder à la droite qui traduit la proportionnalité de la vitesse avec la concentration.

Il résulte évidemment de là que la période d'induction est celle pendant laquelle l'acide, par une action lente, prépare à la surface du métal une infinité de couples électriques, en mettant à nu le plomb contenu en petite quantité dans le métal qui a servi à nos expériences. Si, dans les derniers essais, la vitesse diminue pour passer par un minimum après un certain temps, c'est que très probablement l'hydrogène, mis en liberté, chasse devant lui les parcelles de métal étranger et diminue par là le nombre de couples actifs.

Les observations de de la Rive paraissent, par conséquent, confirmées. On se rappelle d'ailleurs que, dans sa manière d'opérer, les mesures ne s'étendaient pas au delà de la période d'induction. Cependant la question n'est pas si simple qu'elle le paraît.

La vitesse de la réaction devrait, en effet, être la plus grande avec le métal qui engendre, par son contact avec

le zinc, la plus grande force électromotrice et diminuer de l'un à l'autre dans l'ordre de la série électromotrice ; mais il n'en est rien. Le plomb donne la plus grande vitesse dès le début, puis le platine, l'or et le cuivre. En outre, si l'on détermine pour chacun des quatre cas la *vitesse à l'origine,* on voit que l'ordre précédent ne se conserve pas. Le platine prend la tête, puis l'or, le plomb et le cuivre; tandis que le plomb devrait se trouver à la fin de la série.

Nous devons donc admettre, indépendamment de toute autre hypothèse à venir, que l'action de la dissolution d'un métal dans un acide n'est pas exclusivement le résultat d'une action électrolytique, bien que celle-ci joue un rôle considérable dans le phénomène.

3° *Influence du frottement intérieur des liquides.*

Dans ses recherches sur la vitesse de dissolution du magnésium dans les acides, Kajander [1] dit que celle-ci est inversement proportionnelle au frottement intérieur des liquides.

Ce chimiste n'a pas opéré avec des liquides successivement plus riches en sels de magnésium et plus pauvres en acides. Il a additionné les solutions acides d'un poids plus ou moins considérable de sels étrangers dont le métal n'est pas déplacé par le magnésium, puis il a déterminé comment variait la vitesse à mesure que l'on augmentait la concentration du liquide.

Voici le résultat de ses expériences :

---

[1] *Loc. cit.*, p. 2055.

	Poids du sel dissous dans 1lit d'eau.	Vitesse de la dissolution du magnésium.
	gr	
$NaNO^3$	128,0	0,0132
	276,0	0,0095
KNO^3	69,0	0,0151
	132,0	0,0150
Na^2SO^4	17,8	0,0107
	35,6	0,0097
K^2SO^4	44,0	0,0097
	111,0	0,0083

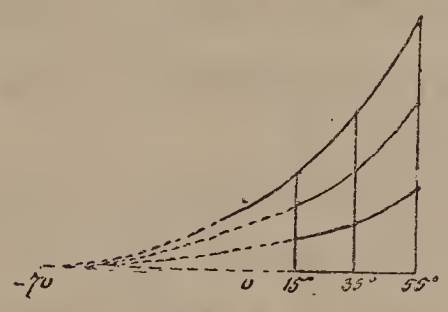
Par conséquent, surtout en ce qui concerne les trois derniers sels, la vitesse de la réaction ne subit pas des variations bien sensibles, même quand le liquide contient des quantités très différentes des sels. Il est donc fort probable que, si le frottement intérieur des solutions successives de chlorure de zinc doit entrer comme facteur dans la vitesse de la réaction, son effet ne devient sensible que si l'on augmente, par une addition spéciale, la quantité de sel qui se produit dans notre manière d'opérer. Nous nous proposons, au surplus, de soumettre dans un travail ultérieur cette question du frottement intérieur à un examen spécial.

4° *Influence de la température.*

Il est très aisé de connaître cette influence, pour chacune des concentrations d'acide, si l'on relève sur trois courbes (*fig.* 9) les *vitesses à l'origine*, en prenant pour abscisses les températures auxquelles elles se rapportent. On obtient ainsi trois arcs qui sont probablement asymptotiques à l'axe des températures. Ils ont ceci de remarquable qu'ils paraissent converger vers un point unique situé de 60° à 70° sous le zéro du thermomètre, de sorte que, du moins en pratique, il existerait une température pour

laquelle la réaction de l'acide chlorhydrique et du zinc serait nulle, *quelle que soit la concentration*. Serait-il téméraire de rappeler qu'effectivement le zinc ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique liquéfié par le froid,

Fig. 9.



et qu'en outre le point de liquéfaction de cet acide n'est pas éloigné de 70° sous zéro ?

On voit d'ailleurs que l'influence de la température est plus prononcée avec un acide à concentration forte. Le résultat avec le zinc n'a donc pas le caractère de simplicité que le marbre [1] offre dans des conditions semblables.

5° *Acide chlorhydrique à concentration élevée.*

D'après F. Kohlrausch, une solution d'acide chlorhydrique présente le maximum de conductibilité électrique pour un titre de 21 pour 100.

Il était intéressant, à cause des travaux de Kajander et de de la Rive, de s'assurer si l'acide à ce degré de concentration dissoudrait aussi le zinc plus rapidement que toute autre solution.

Les mesures de volumes de gaz dégagé n'ont aucune valeur quantitative, parce que l'on ne peut éviter, avec ces fortes concentrations, un entraînement de HCl par l'hydrogène. Cependant on observe, malgré l'entraînement plus pro-

---

[1] Voir *Bulletin de l'Académie de Belgique*, 3e série, t. XIII, p. 173.

noncé auquel donnent lieu des acides à 25, 30 ou 34 pour 100, que ceux-ci dissolvent le zinc beaucoup plus vite qu'un acide à 21 pour 100. Une relation avec la conductibilité électrique ne paraît donc pas sensible.

6° *Acide bromhydrique.*

Cet acide fournit des résultats curieux, que nous ne pouvons encore expliquer.

On observe, en premier lieu, une vitesse de la réaction considérablement plus grande qu'avec l'acide chlorhydrique; elle est, selon la concentration et selon la température, de deux à cinq fois plus forte, toutes conditions égales d'ailleurs.

Ensuite, on ne peut plus saisir de proportionnalité avec la concentration, même pour un acide déterminé, quels qu'en soient le titre ou la température : la courbe obtenue ne peut être remplacée par une droite en appliquant le calcul mentionné plus haut.

On pourrait être tenté d'attribuer à des variations plus grandes de la température du métal les perturbations observées ici, mais nous pensons qu'elle ne peut pas intervenir comme cause, mais plutôt à titre d'effet; car, pour que la température s'élève, il faut au préalable que la réaction s'emporte. Dès lors il est évident que, pour l'acide bromhydrique, la réaction s'emporte plus facilement que pour l'acide chlorhydrique. Il est clair, toutefois, qu'ensuite la chaleur résultante agira à son tour pour accélérer le phénomène, de manière que celui-ci fera *avalanche,* si l'on peut s'exprimer ainsi.

Nous avons vérifié l'exactitude de ce qui précède par une expérience spéciale.

On a opéré de manière à maintenir la température du métal aussi constante que possible par un courant d'eau circulant sous la surface attaquée par l'acide. L'arrange-

ment permettant de réaliser cette condition est facile à concevoir. Un cylindre de zinc, préparé comme pour une expérience *à surface constante,* a été évidé de manière à ne plus présenter qu'une épaisseur de 1^{mm}, puis on faisait arriver par l'intérieur de la cavité et contre le fond un jet d'eau rapide à température constante.

Les résultats sont assez remarquables pour être reproduits. Nous y joignons ceux d'un essai comparatif fait avec de l'acide chlorhydrique moléculairement à la même concentration. Elle était de 33,3 pour 100 pour l'une et de 15 pour 100 pour l'autre ; la température était de 36°. Nous avons choisi cette forte concentration, parce que c'est surtout alors que les perturbations indiquées ont été observées ; mais, au lieu d'opérer avec un volume d'acide capable de fournir 1145^{cc} d'hydrogène, nous avons pris un volume donnant seulement 500^{cc} d'hydrogène pour diminuer la tendance à l'échauffement.

Le Tableau suivant contient les résultats numériques :

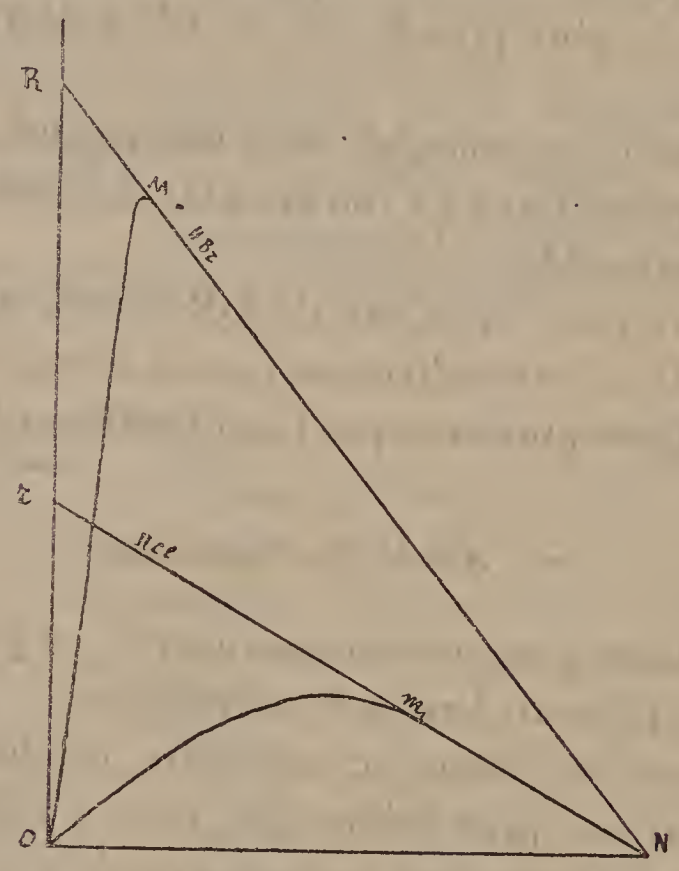
Volumes d'hydrogène dégagés.	Vitesse pour	
	HBr.	HCl.
0	—	—
25	0,277	0,147
50	1,136	0,230
75	1,785	0,295
100	1,666	0,350
25	1,562	0,400
50	1,470	0,435
75	1,350	0,455
200	1,250	0,470
25	1,142	0,472
50	1,038	0,467
75	0,934	0,455
300	0,833	0,417
25	0,730	0,378
50	0,610	0,320
75	0,510	0,269

Volumes d'hydrogène dégagés.	Vitesse pour HBr.	Vitesse pour HCl.
400	0,409	0,213
25	0,312	0,172
50	0,200	0,115
75	»	»
500	Fin de la réaction.	

Si l'on traduit ces résultats par une courbe, on obtient la *fig.* 10.

Ainsi, pour l'acide bromhydrique, l'*époque d'induction*

Fig. 10.



est extrêmement courte : elle est déjà terminée après un débit de 75^{cc} d'hydrogène.

Après cela la ligne de la vitesse devient *une droite passant effectivement par le point* 500^{cc}. On conclut de là à la proportionnalité de la vitesse de la réaction à la concentration de l'acide ; mais cette relation ne se mani-

feste que si l'on prend les précautions nécessaires pour empêcher qu'une élévation de la température du métal ne vienne la masquer.

Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la période d'induction est beaucoup plus longue : elle s'étend jusqu'au débit de près de 325^{cc} d'hydrogène, mais alors la vitesse prend son allure régulière.

Il est à remarquer d'ailleurs que la période d'induction est toujours d'autant plus courte que l'énergie de la réaction est plus grande. Ce fait se vérifie quelles que soient la nature de l'acide, sa concentration ou sa température. Avec un acide chlorhydrique à 30 pour 100 environ, l'époque d'induction est, en pratique, réduite à rien ; la vitesse est la plus grande dès le début de l'action chimique.

Si l'on prolonge pour les deux courbes les droites MN et *m*N jusqu'en R et en *r*, on aura les *vitesses à l'origine* pour les deux acides.

On trouve pour la valeur de OR 2,306, et pour celle de O*r* 1,050 ; c'est-à-dire que l'acide bromhydrique travaille 2,29 fois plus vite que l'acide chlorhydrique.

7° *Acide iodhydrique.*

Ici on observe un phénomène inverse, en partie, à celui que nous a présenté l'acide bromhydrique.

La vitesse au début, c'est-à-dire pendant l'époque d'induction, est plus faible que pour l'acide chlorhydrique. La différence est surtout grande pour les faibles concentrations et les basses températures. Mais, l'époque d'induction terminée, la vitesse de réaction de cet acide se confond presque complètement avec celle de l'acide chlorhydrique. Dans un diagramme dont l'échelle n'est pas très grande, les deux courbes se confondraient. Ces

deux acides conduisent, par conséquent, à des *vitesses à l'origine* sensiblement égales entre elles.

8° *Considérations générales sur les faits précédents.*

Dans un travail que nous avons rappelé souvent, l'un de nous a montré que les vitesses de réaction du marbre avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et d'autres encore, sont les mêmes. Il n'en est pas ainsi dans le cas du zinc, comme nous venons de le voir; l'acide bromhydrique réagit beaucoup plus facilement que les deux autres.

Nous ne connaissons pas la raison de ce fait, mais il semble utile de s'assurer qu'il est impossible d'expliquer nos résultats en faisant intervenir les facteurs qui paraissent, à première vue, devoir jouer un rôle dans la question.

Nous examinerons donc successivement :

1° L'influence de la conductibilité électrique de l'acide;

2° La chaleur de neutralisation des acides ;

3° La solubilité dans l'eau des sels haloïdes de zinc.

1° Si l'on calcule, au moyen des données généralement admises [1], la conductibilité électrique des trois acides, pour les titres inférieurs par exemple, on trouve :

	Conductibilité.
HCl à 5 pour 100 et à 18°.....	0,000032925
HBr à 11,1 pour 100 et à 18°....	0,000041898
HI à 17,5 pour 100 et à 18°	0,000044250

En posant la conductibilité de l'acide chlorhydrique égale à 1, on obtient le rapport

$$1 : 1,27 : 1,34,$$

[1] PFAUNDLER, *Lehrbuch der Physik*, t. III, p. 344 (8e édition).

qui montre, à l'évidence, que la vitesse de la réaction n'est pas en relation *simple* avec la conductibilité électrique des liquides. Ceci s'accorde avec une observation déjà mentionnée plus haut, mais nous écarte encore des conclusions formulées par de de la Rive.

2° La chaleur de neutralisation des acides a été trouvée sensiblement constante pour une *même base*.

Ainsi pour NaOH, Thomsen donne (¹) :

13740	calories pour....	HCl.
13750	»	HBr.
13680	»	HI.

Ce n'est donc pas dans ce fait qu'il faut chercher l'explication des résultats que nous avons trouvés.

3° La solubilité dans l'eau des sels haloïdes du zinc n'a été déterminée avec précision, à notre connaissance du moins, que pour le chlorure ; mais, d'une manière générale, on peut dire qu'elle est moins grande pour le bromure et moins encore pour l'iodure : ceci n'est donc pas non plus en état de nous éclairer.

9° *Acide sulfurique.*

En étendant ces recherches à l'acide sulfurique, nous avons constaté que la vitesse de la réaction est, avec cet acide, d'une lenteur telle qu'il n'est guère possible de la mesurer avec quelque exactitude pour des concentrations correspondant à HCl à 5 pour 100 ou HCl à 10 pour 100. Nous avons donc limité notre examen à un acide à 20,14 pour 100, équivalant à HCl à 15 pour 100. De plus, le zinc non enduit au préalable d'une couche d'un métal étranger donne une période d'induction qui peut durer plu-

(¹) Thomsen, *Thermochem. Untersuchungen*, t. I, p. 294.

sieurs heures. Pour ce motif, nous avons opéré, comme dans le paragraphe précédent, en couvrant la surface du zinc d'une mince couche de plomb, en la touchant un instant à l'aide d'un pinceau imbibé d'une solution étendue d'acétate de plomb.

La température était à 36° et le volume d'acide mesuré pour donner 500^{cc} d'hydrogène. Les résultats sont donc à comparer avec ceux que donne le zinc plombé employé précédemment.

Hydrogène dégagé.	Vitesse.	Hydrogène dégagé.	Vitesse.
0.....	»	250	0,030
25.....	0,090	275	0,024
50.....	0,045	300	0,019
75.....	0,053	325	0,017
100.....	0,057	350	0,014
125.....	0,057	375	0,012
150.....	0,058	400	0,010
175.....	0,053	425	»
200.....	0,047	475	»
225.....	0,039	500	Fin.

L'allure du phénomène reste la même, mais la vitesse de la réaction est environ vingt-sept fois plus faible que celle de l'acide chlorhydrique.

Cette différence énorme donne à penser que la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique se fait par un autre procédé que dans les acides halogènes. Peut-être bien l'affinité chimique n'entre-t-elle plus comme facteur actif ici, et la formation du sulfate de zinc est-elle abandonnée à l'électrolyse seule; tandis que, pour les acides halogénés, l'affinité des halogènes pour le métal exerce une action prépondérante.

S'il en est bien ainsi, le sulfate de zinc résulterait plutôt, comme nous l'avons dit au commencement de ce travail, de la réaction du ZnO formé d'abord par élec-

trolyse avec H^2SO^4 selon :

$$Zn + H^2SO^4 = ZnO + H^2 + SO^3,$$
$$SO^3 + Aq + H^2O = H^2SO^4 + Aq$$
$$H^2SO^4 + ZnO = ZnSO^4 + H^2O.$$

Pour l'acide chlorhydrique, on pourrait avoir directement

$$Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2.$$

10° *Quelques mots sur le plomb noir.*

L'induction de l'action chimique paraissant provoquée surtout par le plomb, nous avons frotté vivement un cylindre de zinc distillé avec un barreau de plomb, à l'effet de nous assurer si les parcelles du métal mou dont on parvient à le couvrir agissaient comme le plomb *noir* formé pendant la dissolution du zinc plombé, ou déposé par l'action de l'acétate de plomb. Il n'en a rien été. Si, à la vérité, ce cylindre de zinc s'est dissous plus vite qu'un cylindre non frotté, il n'y avait pas de comparaison possible entre cette action et celle que détermine le plomb noir. Il restait donc à savoir si vraiment le corps pulvérulent noir, produit pendant l'induction, est du plomb pur ou non. L'analyse valait la peine d'être faite, parce qu'on pouvait espérer trouver la raison des anomalies observées à l'occasion de la force électromotrice des couples Zn-Pb, Zn-Pt, etc.

Pour cela, nous avons chauffé le résidu noir, lavé et séché dans un courant d'hydrogène à 120°-130°, dans un courant d'air. L'oxydation se fait avec la plus grande facilité et fournit déjà de la litharge vers 300°.

Voici les documents de l'analyse :

Poids de la substance sèche.....	0,8168
Poids de la même oxydée.....	0,8800

Or, 0,8168 de plomb doivent donner théoriquement 0,8799 d'oxyde de plomb.

La litharge obtenue était complètement soluble dans les acides.

C'est donc bien du plomb pur (1). Alors la différence dans la force électromotrice provient-elle seulement de l'état de division du métal, ou peut-être cette poudre noire est-elle un état allotropique du plomb?

C'est là une question qui pourra faire l'objet d'un travail spécial.

Il est à remarquer encore que si l'on étend, à l'aide d'une spatule, ce *plomb noir* sur du zinc pur, on *induit* celui-ci aussitôt. En outre, le mercure amalgame le plomb noir avec la plus grande facilité et le dissout. Ce fait contribuera peut-être à expliquer pourquoi le zinc amalgamé résiste à l'action des acides étendus. Il écartera l'explication de d'Almeida (2), d'après laquelle le zinc amalgamé serait aussi soluble que le zinc ordinaire, mais jouirait de la propriété de retenir une couche infiniment mince d'hydrogène qui romprait le contact du métal et de l'acide. On aurait ainsi la raison de l'amalgamation du zinc dans les piles.

---

(1) Bodwel a déjà analysé ce corps (*Jahresbericht für Chemie*, 1861, p. 274); mais son produit provenait de zinc impur, car il y a trouvé du *fer* et du *carbone*. Il renfermait aussi $PbSO^4$, provenant de la préparation, et même un sous-oxyde de plomb (?).

(2) *Jahresbericht für Chemie*, etc.; 1861, p. 274.

NOTE SUR UN NOUVEL APPAREIL A DISTILLATION;

PAR M. U. GAYON.

1. Dans les recherches que j'ai commencées en collaboration avec M. G. Dupetit sur les fermentations alcooliques de l'industrie (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 8 novembre 1886), nous avons eu souvent besoin de concentrer rapidement, en une seule opération, l'alcool contenu dans nos liquides fermentés.

L'appareil que nous avons construit pour cet usage est représenté dans son ensemble (*fig.* 1).

Il se compose essentiellement d'un système de chauffage OMA, d'une colonne à plateaux B, d'un analyseur C et d'un réfrigérant E.

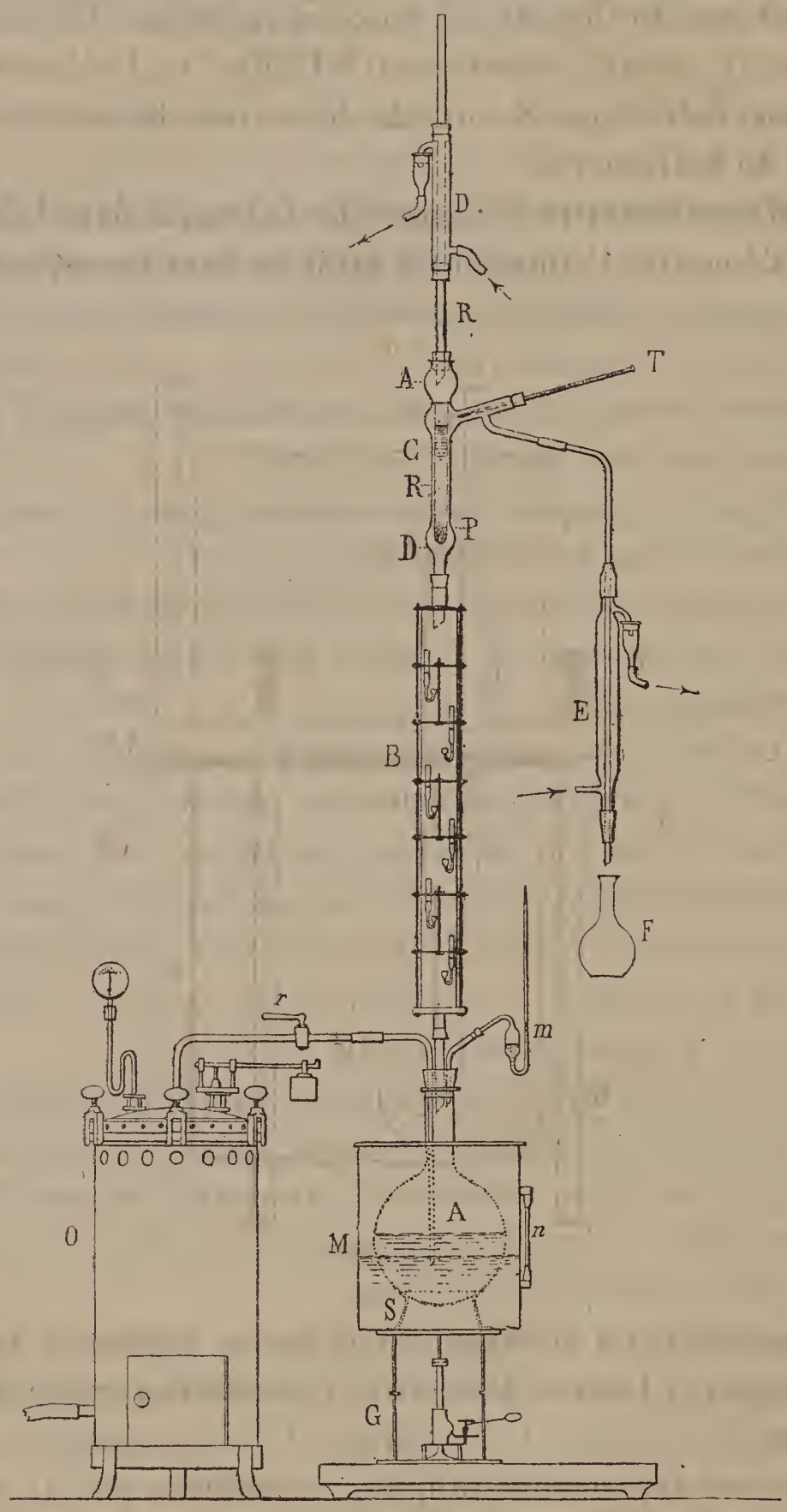
2. Le liquide fermenté est placé dans un ballon en verre A, de 3^{lit} à 4^{lit} de capacité, qu'on chauffe soit à feu nu, soit dans un bain de chlorure de calcium, soit, comme le représente la figure, à l'aide d'un courant de vapeur.

Le chauffage à feu nu a l'inconvénient d'être irrégulier, difficile à surveiller, et de donner des produits empyreumatiques, à odeur désagréable et persistante.

Le bain de chlorure de calcium se concentre et bout, par suite, à une température croissante; il est, en outre, d'une manipulation peu commode, parce qu'il donne lieu à des projections et qu'il laisse une couche déliquescente sur les parois extérieures du ballon.

Le chauffage à la vapeur ne présente aucun de ces inconvénients. Comme générateur, nous avons employé avec avantage l'autoclave Chamberland O, au couvercle duquel nous avons fait souder un ajutage à robinet *r*. La vapeur se rend à l'intérieur du liquide à distiller, l'échauffe et remonte dans la colonne; sa pression dans le ballon A est

Fig. 1.

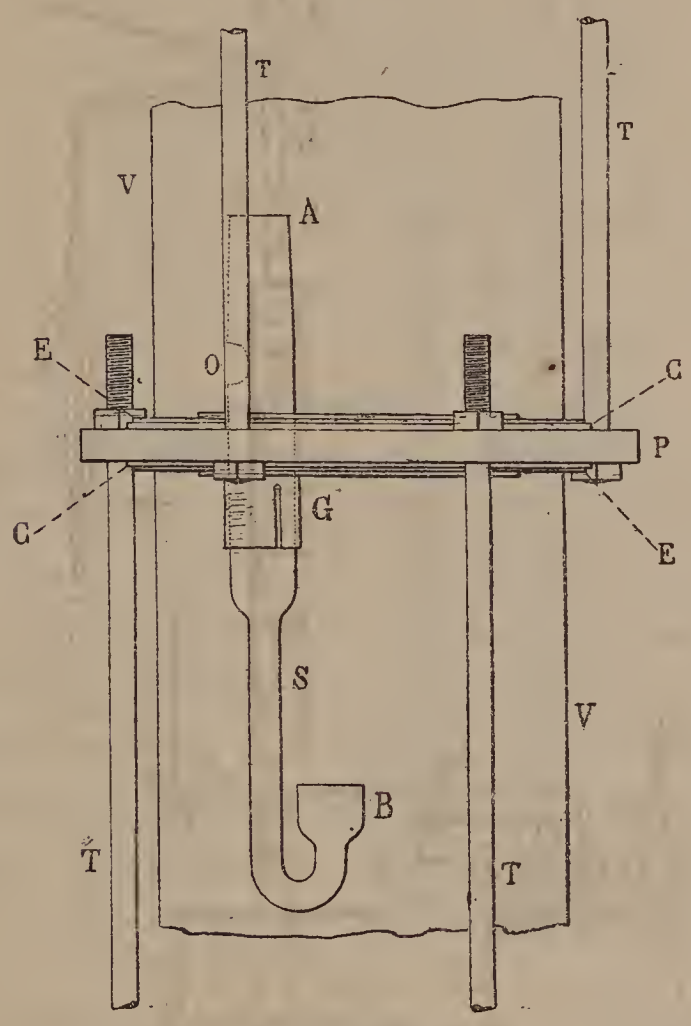


Échelle $\frac{1}{50}$.

mesurée à l'aide du manomètre à eau *m*. Pour éviter une trop grande condensation de vapeur et l'accroissement exagéré du volume du liquide, on entoure le ballon A d'un bain-marie M, chauffé directement à l'aide d'un brûleur G. Un support métallique S empêche le contact du ballon avec le fond du bain-marie.

S'il est nécessaire de renouveler le liquide dans le ballon, sans démonter l'appareil, il suffit de fixer un siphon dans

Fig. 2.



Échelle $\frac{2}{3}$.

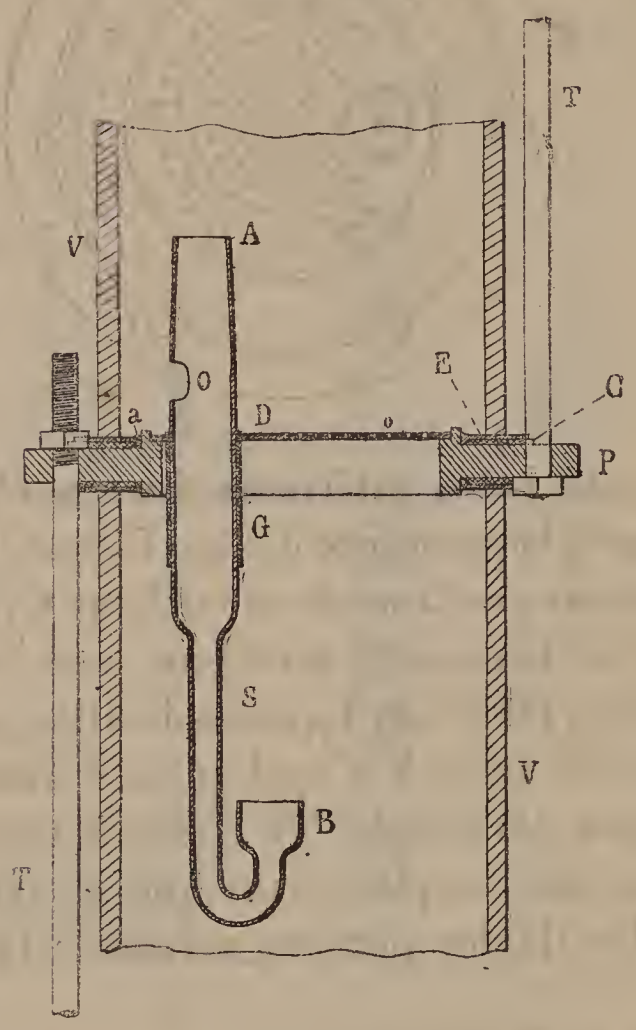
le bouchon. La vidange se fait par ce siphon et le remplissage par le tube de verre qui communique avec l'autoclave.

3. Les vapeurs alcooliques, entraînées par la vapeur d'eau, s'élèvent dans la colonne à plateaux B, où s'opère leur concentration.

Cette colonne est formée d'un nombre variable de tronçons transparents en verre, séparés les uns des autres par des plateaux percés de trous et munis de petits siphons renversés. Des tringles à écrous permettent à la fois d'assurer la solidité de tout le système et d'empêcher les fuites de liquides ou de vapeurs.

Les détails de construction des plateaux sont dessinés

Fig. 3.

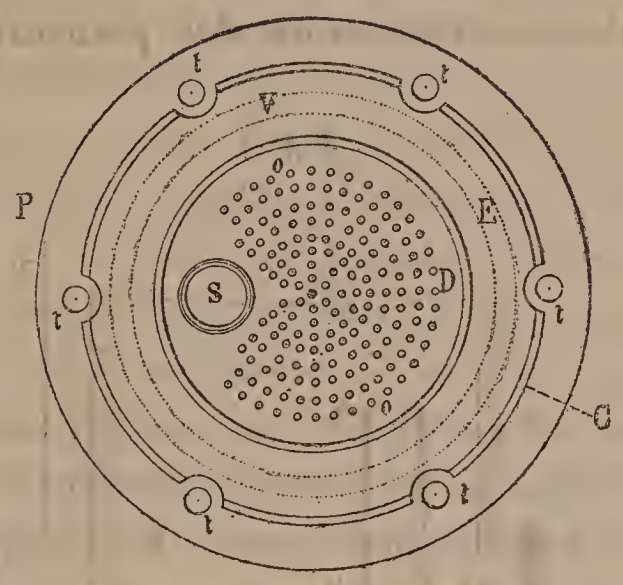


en projection verticale dans la *fig.* 2, en coupe dans la *fig.* 3 et en projection horizontale dans la *fig.* 4.

Chaque plateau est formé d'un disque épais en laiton P, percé de six trous *t* destinés au passage des tringles T et régulièrement distribués sur une circonférence de cercle; il est, en outre, creusé en son centre d'un large orifice que l'on obture avec une plaque mince D en cuivre étamé ou,

mieux, argenté. Cette plaque, soudée à un rebord saillant *a* du plateau, est criblée de petits trous de 1^{mm} de diamètre et porte une douille à fente G où s'engage à frottement un siphon renversé S.

Fig. 4.



Sur la petite paroi extérieure des rebords du plateau, on soude une plaque mince d'étain E, que l'on rabat ensuite par-dessus une lame de caoutchouc C, de manière à constituer, de chaque côté du disque, une double rondelle souple, inattaquable aux liquides distillés, et sur laquelle les tronçons de verre V s'appliquent exactement sous la faible pression des tringles T. Grâce à cette disposition, la fermeture est complète, sans que le verre soit comprimé, et les fluides peuvent échauffer la colonne sans accident.

Le siphon S (*fig.* 5) est en verre; sa grande branche porte, un peu au-dessus du plateau, une échancrure O ayant la forme d'un rectangle allongé dans le sens horizontal et arrondi aux angles. Cette disposition est celle qui assure le mieux l'écoulement du liquide accumulé au-dessus du plateau.

Le tronçon inférieur de la colonne repose sur une garniture métallique percée d'un trou où l'on fixe, à

l'aide d'un bouchon, un tube large en verre dont l'ouver-

Fig. 5.

ture libre, taillée en biseau, pénètre à l'intérieur du col du ballon A (*fig.* 1) ; le tronçon supérieur se termine par une garniture métallique de même forme qui livre passage à la pointe de l'analyseur C.

Chaque tronçon est formé d'un manchon en verre de $0^m,08$ de hauteur et de $0^m,05$ de diamètre, dont les bords sont aplanis et usés à l'émeri.

4. L'analyseur C (*fig.* 1) est une sorte de chambre cylindrique comprise entre deux tubes concentriques D et R, soudés l'un à l'autre par l'orifice de ce dernier. Le tube D communique, d'une part, avec la partie supérieure de la colonne; d'autre part, avec un réfrigérant ordinaire en verre E, par l'intermédiaire d'une tubulure latérale portant un thermomètre T. Le tube R renferme un liquide volatil dont l'ébullition est facilitée par des fragments de pierre ponce ou des fils de platine P et dont les vapeurs sont condensées par un second réfrigérant en verre D, relié à l'analyseur par un tube taillé en biseau.

5. Le fonctionnement de cet appareil est facile à comprendre.

Les vapeurs alcooliques que la chaleur dégage du liquide à distiller s'élèvent peu à peu d'un tronçon à l'autre, se

condensent partiellement, s'enrichissent en alcool pur, et arrivent bientôt jusqu'à l'analyseur. A ce moment, le régime de la colonne est établi : chaque plateau est recouvert d'une couche de liquide dont l'épaisseur est réglée par la hauteur de l'ouverture O du siphon ; l'excédent de liquide rétrograde dans le tronçon inférieur par l'intermédiaire du siphon, remplit celui-ci et oppose aux vapeurs un obstacle infranchissable. Une fois amorcé, le siphon fonctionne d'autant mieux que l'ouverture B de la petite branche est plus horizontale et mieux dressée.

Par suite, les vapeurs ne peuvent franchir le plateau qu'en passant par les petits trous *o* ; elles barbotent alors dans le liquide qui recouvre ces trous, se dépouillent des produits condensables à la température de ce liquide, se concentrent et arrivent au plateau immédiatement supérieur, où s'opère une nouvelle concentration, et ainsi de suite.

Le liquide contenu dans l'analyseur s'échauffe à son tour et atteint bientôt son point d'ébullition. Il se maintient alors à une température constante, que les vapeurs alcooliques ne peuvent dépasser, et qui diffère peu de celle accusée par le thermomètre T. A partir du moment où fonctionne l'analyseur, les produits condensés en E et recueillis dans le récipient F (*fig.* 1) ont une composition constante. Toutefois, il faut éviter de distiller trop rapidement, parce que l'action modératrice de l'analyseur serait incomplète et que des produits peu volatils seraient entraînés jusque dans le condensateur.

Avec une colonne composée de douze plateaux et avec de l'alcool pur dans l'analyseur, on recueille à 94° et même 95° l'alcool contenu dans un vin ou dans un liquide quelconque de fermentation.

SUR LE TERPINOL;

PAR MM. G. BOUCHARDAT ET R. VOIRY.

Le terpinol découvert par Wiggers et List dans l'action à 100° des acides dilués sur la terpine, ou dihydrate cristallisé de terpilène a été considéré par eux comme un éther $C^{40}H^{36}O^2$ d'un monohydrate $C^{20}H^{18}O^2$ non encore découvert à cette époque.

Depuis de nombreuses recherches ont été faites sur cette substance sans nous éclairer complètement sur sa composition : celles d'Oppenheim montrent seulement que le terpinol de List n'est pas un corps homogène, mais renferme, d'après les résultats d'analyses de fractions passant à des températures très différentes, un corps plus carburé et un second de composition voisine de celle d'un monohydrate véritable $C^{20}H^{18}O^2$, à point d'ébullition plus élevé.

Les nouvelles recherches de Tilden et surtout de Flawitzki, puis de Tanret, ont confirmé les résultats d'Oppenheim. Tanret (1) particulièrement a réussi à isoler un produit liquide dont la composition et la densité de vapeur répondent bien à celles d'un monohydrate.

Ces divergences nous ont engagés à reprendre cette étude. Nous avons constaté que la plupart des différences observées tiennent, d'une part, à la dénomination commune de terpinol que l'on donne à des mélanges d'origines très différentes provenant, soit de l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués sur la terpine, soit de l'action des alcalis, de la potasse alcoolique sur les dichlorhydrates ou dibromhydrates de terpilène, actions qui, tout en parais-

(1) TANRET, *Annales de Chimie et de Physique*, 1885.

sant donner les mêmes corps, les fournissent en proportions très différentes ; d'autre part, à l'état de concentration variable des acides employés pour faire la transformation de la terpine, action qui donne des produits différents; la déshydratation ne s'arrêtant pas au monohydrate, mais allant jusqu'à la production d'un carbure terpilénique ; on a employé des solutions sulfuriques variant de $\frac{1}{2000}$ à $\frac{1}{4}$.

Nous avons principalement étudié la réaction primitive de List en faisant agir à l'ébullition des solutions très étendues d'acide sulfurique (1^{gr}, 20 SO^4H par 1000^{cc} d'eau) sur la terpine.

Le produit liquide obtenu par la distillation avec l'eau présente un aspect huileux et est doué d'une odeur assez agréable de jacinthe.

Ce produit brut fut soumis à une longue série de rectifications.

Les distillations fractionnées à la pression normale furent poussées jusqu'à la température de 190°.

Les produits à points d'ébullition plus élevés furent rectifiés sous une pression de 4^{cm} de mercure. Après un nombre suffisant de rectifications, le corps se sépare en deux masses distinctes, l'une passant à la distillation de 170° à 176° sous la pression normale, la seconde de 130° à 135°, sous une pression de 4^{cm} de mercure.

Cette dernière portion (130° à 135°), rectifiée à nouveau, se présente sous forme d'un liquide très visqueux, à odeur de jacinthe ou de muguet, restant indéfiniment liquide à la température ordinaire voisine de 0°. C'est le monohydrate $C^{20}H^{18}O^2$ de Flawitsky et de Tanret.

Nous y avons introduit une parcelle d'un monohydrate cristallisé $C^{20}H^{18}O^2$, le monohydrate de caoutchine dont MM. Bouchardat et Lafont ont récemment réalisé la synthèse. Au bout d'un temps assez long, ce petit cristal a déterminé la cristallisation de la majeure partie de cette fraction du terpinol.

Nous avons isolé ces cristaux en les égouttant d'abord et en les essorant ensuite entre des feuilles de papier à filtrer.

Ces cristaux sont très solubles dans l'éther, moins de la moitié de leur poids, et par évaporation spontanée fournissent d'énormes cristaux transparents.

Ce nouveau composé cristallin répond rigoureusement à la composition d'un monohydrate identique ou seulement isomorphe avec le monohydrate de caoutchine. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$; il a donné à la combustion les nombres suivants :

	gr
Matière employée	0,4541
Acide carbonique	1,2777
Eau	0,4779

	Composition centésimale	
	trouvée.	calculée.
C pour 100	76,7	77,9
H pour 100	11,6	11,6

Ces cristaux fondent facilement; leur point de fusion est compris entre 30° et 32°, ce qui les rapproche encore des monohydrates de terpilènes, découverts par l'un de nous.

Lorsque le corps est parfaitement purifié, le liquide fondu reste peu de temps en surfusion et se solidifie de nouveau en totalité.

La fusion des cristaux donne un liquide d'une densité voisine de celle de l'eau, identique à celle de l'hydrate liquéfié de caoutchine et qui, à 0°, a été trouvée égale à 0,952.

Poids du produit à 0°	$10^{gr},8805$
Poids de l'eau à 0°	$11^{gr},418$

Il est inactif sur la lumière polarisée, comme la terpine

qui lui a donné naissance et comme l'hydrate de caoutchine. Ce caractère suffit à le différencier du terpilénol actif lévogyre obtenu en partant de l'essence de térébenthine française. Il bout à 218°, sans altération bien appréciable; cependant, après cette distillation sous la pression normale, il ne se solidifie plus avant d'être purifié à nouveau par des rectifications dans le vide.

Traité par un courant de gaz chlorhydrique, il donne un dichlorhydrate $C^{20}H^{18}Cl^2$ et de l'eau. Ce dichlorhydrate, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

Matière employée.....	0,365
Chlorure d'argent.....	0,4995

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	33,9	34,8

Le point de fusion de ce dichlorhydrate est compris entre 47° et 48°.

L'ensemble des propriétés de cet hydrate semble donc l'identifier complètement avec le monohydrate de caoutchine.

Nous comptons compléter cette opinion par la mesure des cristaux de ces deux substances, qui paraissent être identiques à l'aspect lorsqu'ils ont été recristallisés dans l'éther.

Ces expériences prouvent donc d'une façon certaine qu'il existe dans le terpinol un monohydrate de terpilène inactif pour lequel nous proposons le nom de *terpilénol inactif* ou *terpol*, pour le distinguer du produit brut qu'il compose en presque totalité, composé auquel l'usage a consacré le nom de *terpinol*.

Ce terpilénol inactif ou terpol forme la majeure partie de la masse totale du terpinol, les $\frac{5}{6}$ environ.

Le second produit obtenu passe presque entièrement de 170° à 176° sous la pression normale ; il se présente sous la forme d'un liquide mobile restant à l'état liquide, même quand on le soumet à un froid prolongé de — 50°.

Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,898 et 0,902, selon que l'on considère la fraction (170°-173°) ou la fraction (173°-176°).

	Fraction (170°-173°).
Poids d'eau à 0°.....	11gr,418
Poids du produit à 0°.....	10gr,579

D = 0,902.

	Fraction (173°-176°).
Poids d'eau à 0°.....	11gr,418
Poids du produit à 0°.....	10gr,2549

D = 0,898.

C'est une densité intermédiaire entre celle de l'hydrate cristallisé précédent et celle du carbure.

La composition de ce corps répond assez exactement à celle indiquée par List, correspondant à la formule

$$[C^{20}H^{17}O]^2.$$

Les chiffres suivants nous ont été fournis par l'analyse :

	gr
Poids de matière employée.....	0,3383
Acide carbonique.....	1,0149
Eau.....	0,3571

	Composition centésimale	
	trouvée.	calculée.
C pour 100.....	81,818	82,7
H pour 100.....	11,603	11,7

La densité de vapeur a été prise avec l'appareil de Hoffman dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière	$0^{gr},1469$
H	763^{mm}
h	488^{mm}
T	196°
V	109

d'où l'on tire

$$D = 4,66.$$

On constate que cette densité correspond, non à la formule $[C^{20}H^{17}O]^2$, mais à la formule moitié moindre, ce qui indiquerait que l'on a affaire seulement à un mélange équivalent d'hydrate $C^{20}H^{18}O^2$ et de carbure $C^{20}H^{16}$.

En présence de ces résultats, nous avons cherché à fractionner le produit avec le plus grand soin à l'aide d'un déflegmateur Le Bel à six boules.

Après une suite de six rectifications nouvelles à la pression normale, nous avons pris les densités des portions suivantes :

	Fraction passant avant 170°. — Portion presque nulle.
Poids du produit à 0°	$2^{gr},581$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

$$D = 0,905.$$

	Fraction passant de (173°-174°). — Portion principale.
Poids du produit à 0°	$10^{gr},3244$
Poids de l'eau à 0°	$11^{gr},420$

$$D = 0,904.$$

	Fraction passant après 185°.
Poids du produit à 0°	10,570
Poids de l'eau à 0°	11,420

$$D = 0,902.$$

Ces densités, comprises entre 0,902 et 0,905, peuvent être considérées comme identiques, et les diverses portions auxquelles elles se rapportent sensiblement semblables. La distillation fractionnée est donc impuissante à séparer les deux produits, le carbure terpilénique, dont le point d'ébullition est compris entre 175° et 180°, et le monohydrate, dont le point d'ébullition est situé vers 218°.

Le mélange aurait un point d'ébullition un peu inférieur au corps le plus volatil.

Nous croyons pouvoir expliquer ces résultats en disant que cette fraction renferme une combinaison spéciale du carbure terpilénique $C^{20}H^{16}$ avec le monohydrate précédent, combinaison analogue aux hydrates de chloral, par exemple, et qui se décomposerait en totalité ou à peu près en carbure et en monohydrate vers 170°, de telle sorte que la densité de vapeur prise à cette température ou au-dessus doit être la moyenne de celle des deux composants. Cela expliquerait un grand nombre de résultats contradictoires obtenus précédemment, suivant que, dans la préparation, un excès de carbure ou de monohydrate aurait été obtenu par suite du degré plus ou moins avancé de déshydratation de la terpine.

Cette fraction, que nous représenterons, pour ne rien préjuger, par la formule $mC^{20}H^{16} + nC^{20}H^{18}O^{2}$, se comporte vis-à-vis de l'acide chlorhydrique comme le monohydrate lui-même ; elle fixe la quantité de gaz chlorhydrique correspondant à un dichlorhydrate que l'on obtient facilement cristallisé.

Ce dichlorhydrate présente la composition voulue :

Poids de la matière.....	$0^{gr},822$
Chlorure d'argent.....	$1^{gr},15$

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	33,6	34,8.

Ce produit (170°-176°, sous la pression 760) appartient donc tout entier, par ses deux facteurs, à la série terpilénique, comme le monohydrate cristallisé ou terpilénol inactif.

On pourrait encore admettre que ce composé particulier, auquel nous réservons le nom de terpinol de List, fût constitué par un mélange de carbure et d'un second hydrate terpilénique, à point d'ébullition voisin ; cette opinion nous paraît peu vraisemblable. On a bien observé dans certaines essences naturelles, telles que l'essence de semencontra, l'essence de cajeput, l'essence de coriandre, etc., des produits semblables au pouvoir rotatoire près, à point d'ébullition relativement peu élevé, à composition intermédiaire entre celle du carbure et celle d'un monohydrate. Seulement nous croyons que, par une étude plus minutieuse de ces composés intéressants, on arrivera à les séparer, d'une part, en un carbure pur, d'autre part, en monohydrate à composition bien définie.

DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE ET DE L'AZOTE TOTAL;

PAR M. J. RAULIN.

Les procédés classiques de dosage de l'azote dans les matières organiques sont journellement appliqués au laboratoire de la station agronomique du Rhône, avec les modifications suivantes :

Azote organique. — L'appareil se compose :

D'un producteur d'hydrogène, système Deville, avec un flacon laveur au permanganate de potasse;

D'un tube en porcelaine de 18^{mm} de diamètre intérieur,

verni intérieurement, avec des bouchons en caoutchouc aux extrémités, chauffé par une grille à analyses, relié au producteur d'hydrogène par un tube en caoutchouc muni d'une pince de Mohr;

D'un long tube à essais de 60^{cm} de longueur, très incliné à l'horizon, dans lequel plonge un tube effilé sortant du tube de porcelaine.

On introduit successivement dans le tube en porcelaine, d'avant en arrière : à 10^{cm} de l'entrée, un tampon d'amiante, 10^{c} de chaux sodée en grains, un peu de chaux sodée pulvérisée, le mélange de matière organique et de chaux sodée en poudre, la chaux sodée en poudre, qui a servi à laver la capsule dans laquelle se fait le mélange, de la chaux sodée en grains et un tampon d'amiante à 10^{cm} de la sortie. La matière organique, contenant $0^{gr},05$ à $0^{gr},06$ d'azote, doit être mêlée à une quantité de chaux sodée contenant au moins quatre fois son poids de soude caustique : si celle-ci était trop faible, une partie de l'azote passerait à l'état de cyanure sous l'influence des carbonates, et les dernières traces d'azote se dégageraient difficilement. Dans le tube à essais on introduit 50^{cc} d'acide sulfurique normal décime et l'on achève de remplir avec de l'eau.

On purge l'appareil d'air par un courant d'hydrogène, réglé, pendant toute l'opération, de manière que les bulles de gaz soient très distinctes. On chauffe d'abord la chaux sodée en avant, bientôt après celle d'arrière, et lorsque le tube est rouge en avant et en arrière, on chauffe progressivement d'avant en arrière.

Lorsqu'on estime que toute l'ammoniaque s'est dégagée, on remplace le tube récepteur par un autre plus étroit contenant de l'eau et quelques gouttes de cochenille, et l'on continue le dégagement, en ajoutant quelques gouttes du liquide du tube précédent, jusqu'à ce que la teinte ne vire plus au rouge violacé.

On titre par une solution ammoniacale demi-normale décime, avec un indicateur formé par de la cochenille en grains broyée avec de l'eau : on opère comparativement à de l'eau distillée, en égal volume dans un verre identique, colorée par le même nombre de gouttes de cochenille.

Cette solution de cochenille se fait rapidement ; elle a la teinte sensible, toujours la même, et peut servir à la lumière du gaz presque aussi bien qu'à la lumière du jour.

De l'azote total on retranche la *constante* de l'appareil, obtenue par une expérience à blanc.

Azote total. — L'appareil se compose :

D'un producteur d'acide carbonique, système Deville, composé de deux flacons de trois litres, l'un plein de marbre, l'autre plein d'acide chlorhydrique, dans lequel passe une dérivation faible et continue d'acide carbonique, afin d'expulser l'air ;

D'un tube en porcelaine de 18^{mm} de diamètre intérieur, sur une petite grille à analyses, communiquant par un tube de caoutchoue muni de deux pinces de Mohr avec l'appareil à acide carbonique ;

D'un vase cylindrique rempli d'une solution de potasse caustique saturée à moitié, sur laquelle se trouvent à demeure deux éprouvettes à gaz graduées en 100^{cc}, dans lesquelles on peut introduire jusqu'en haut le bec d'une pipette recourbée munie d'une grosse boule.

On introduit dans le tube en porcelaine, d'avant en arrière : une toile métallique en cuivre, enroulée sur elle-même, de 10^{cm} de longueur, à 10^{cm} de l'extrémité du tube ; 12^{cm} d'oxyde de cuivre en paillettes, mêlé d'un quart de son poids d'oxyde en poudre ; le mélange de la matière à analyser et d'oxyde fin (10^{gr} au minimum d'oxyde pour $0^{gr},8$ de matière, celle-ci en quantité suffisante pour donner environ 80^{mgr} d'azote) ; 10^{cm} de mé-

lange d'oxyde en paillettes et d'oxyde fin; un tampon d'amiante.

L'une des deux éprouvettes a été remplie d'air saturé d'humidité, en volume mesuré; on a noté la température et la pression; l'autre recevra le gaz du tube à combustion.

On chasse l'air du tube à combustion par un courant d'acide carbonique réglé pour toute la durée de l'opération, et lorsque le résidu gazeux non absorbable par la potasse ne dépasse pas $0^{cc},5$ en un quart d'heure on procède à la combustion d'avant en arrière, et de temps à autre on aide à l'absorption du gaz carbonique en arrosant le contenu de l'éprouvette, par la pipette, avec la potasse.

Lorsque la combustion paraît complète, on ferme pendant un instant l'une des deux pinces de Mohr, on absorbe l'acide carbonique à l'aide de la pipette, on arrose, auparavant, avec la potasse le contenu de l'éprouvette témoin, pour donner aux deux gaz la même température et le même état hygrométrique, et l'on fait les lectures dans les deux éprouvettes. Aussitôt après, on enlève avec la pipette le gaz de l'éprouvette à azote et l'on continue le dégagement de l'acide carbonique pendant un quart d'heure; on mesure de nouveau le résidu non absorbable et l'on répète la manœuvre pendant un quart d'heure. Si les deux derniers résidus sont égaux, l'opération est terminée.

Pour calculer l'azote de la substance, on retranche de la somme des volumes résiduaires mesurés le dernier résidu multiplié par le nombre de quarts d'heure qu'a duré l'opération, et en outre le petit volume de gaz que dégage l'oxyde de cuivre lorsqu'on le chauffe, déterminé une fois pour toutes par une expérience à blanc.

Soient V le volume d'azote ainsi corrigé, v le volume d'air mesuré en même temps, p le poids d'air calculé une

fois pour toutes de l'éprouvette témoin, le poids d'azote de la matière sera $0,97\,p\,\frac{V}{v}$.

Avantages de ces modes opératoires. — Ces opérations se conduisent avec la plus grande facilité sans accidents; le même opérateur peut en mener plusieurs à la fois; on peut même, pour le dosage de l'azote total, mettre à la suite les uns des autres deux ou trois tubes en porcelaine, chacun avec un échantillon qu'on brûle en commençant par le plus éloigné du cylindre à potasse; en même temps on transporte la grille mobile. Ces opérations présentent une grande sûreté, parce qu'on vérifie à la fin très facilement si l'opération est bien terminée. Elles marchent très régulièrement, parce qu'on est maître de la vitesse des gaz, et elles donnent toute l'exactitude désirable, parce qu'on tient compte des causes d'erreur. Elles ont donné couramment des résultats exacts à $\frac{1}{100}$ près de l'azote obtenu.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XI (6e SÉRIE).

Pages.

Sur une cause peu connue de corrosion des tôles de chaudières. — Action des solutions sucrées sur les métaux; par MM. DANIEL KLEIN et A. BERG..... 5

Nouveau mode de chloruration des carbures; par MM. ALBERT COLSON et HENRI GAUTIER..... 19

Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées; par M. PIONCHON..... 33

Recherches sur la formation des gisements de nitrate de soude; par M. A. MUNTZ..... 111

Sur la dissémination du ferment nitrique et sur son rôle dans la désagrégation des roches; par M. A. MUNTZ.... 137

Théorie de l'induction unipolaire; par M. E. EDLUND 145

Sur les combinaisons des chlorures et bromures acides avec les chlorures et bromures d'or; par M. L. LINDET..... 177

Chaleur de combustion des acides gras et de quelques graisses qui en dérivent; par M. W. LOUGUININE..... 220

Des coefficients d'affinité chimique; par MM. P. CHROUSTCHOFF et A. MARTINOFF..... 234

Action du chlorure de méthylène en présence du chlorure d'aluminium sur diverses benzines méthylées; par MM. FRIEDEL et CRAFTS 263

Pages

Chaleur de formation des sulfite et bisulfite d'ammoniaque; par M. R. de Forcrand 277

Modification de la machine pneumatique à mercure; par M. A. Joannis 285

Sur la formation de l'ammoniaque dans la terre végétale soumise à l'action de divers réactifs et sur son dosage; par MM. Berthelot et André 289

Sur le déplacement de l'ammoniaque par la magnésie; par MM. Berthelot et André 294

Recherches thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens; par M. Berthelot 310

Contribution à l'histoire de la décomposition des amides par l'eau, les alcalis et les acides étendus; par MM. Berthelot et André 317

Recherches sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec; par MM. Berthelot et André 332

Recherches sur la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère; par MM. Berthelot et André 341

Recherches sur les phosphates; par M. Berthelot 350

Sur le phosphate ammoniaco-magnésien; par M. Berthelot 362

Sur les principes azotés de la terre végétale; par MM. Berthelot et André 368

Recherches sur l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale; par MM. Berthelot et André 375

Sur la décomposition lente des chlorures par l'eau; par M. Foussereau 383

Note sur les paranthélies; par M. J.-L. Soret 415

Sur un point de la chimie analytique du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran 429

Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté; par M. H. Lescœur 431

Recherches sur le glyoxal-bisulfite d'ammoniaque; par M. R. de Forcrand 433

Pages.

Chaleur de formation de quelques alcoolates alcalins; par M. R. de Forcrand 445

Recherches sur les glycérinates alcalins monobasiques; par M. R. de Forcrand 483

Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides, dans divers états de concentration et de température; par MM. W. Spring et Edm. Van Aubel 505

Note sur un nouvel appareil à distillation; par M. U. Gayon. 555

Sur le terpinol; par MM. G. Bouchardat et R. Voiry 562

Dosage de l'azote organique et de l'azote total; par M. J. Raulin 569

Table des matières du Tome XI (6e série) 574

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XI (6e SÉRIE).

11426 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.